PNRCC

Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des matériaux du patrimoine culturel

Appel à projets de recherche 2011

Ministère de la Culture et de la Communication

Coordination : Sylvie MAX-COLINART



Projet : PaTerre+

Interactions argiles/biopolymères :

Patrimoine architectural en terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale

Rapport final

Septembre 2013

Coordination : Romain Anger & Laetitia Fontaine – CRAterre-ENSAG

CRAterre-ENSAG/AE&CC/LRMH





d' de école nationale supérieure architecture grenoble



Le projet de recherche **PaTerre+** (Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural en terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale) est financé par le Ministère de la Culture et de la Communication dans le cadre du PNRCC (Programme National de Recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel).

Ce projet, initié en septembre 2011 et qui se poursuivra jusqu'en septembre 2013, rassemble 3 partenaires de recherche :

- le laboratoire CRAterre de l'ENSAG (responsable scientifique)
- l'unité de recherche AE&CC
- le LRMH

Le présent document correspond au **rapport final** (septembre 2013) du projet de recherche.

Résumé court

La conservation des architectures de terre de façon authentique pose toujours la question de la durabilité des matériaux. Dans le passé, celle-ci était souvent résolue grâce à un entretien régulier, mais certains patrimoines révèlent l'existence de recettes traditionnelles qui associent la terre à des stabilisants d'origine animale ou végétale pour la rendre plus résistante, hydrophobe, ou pour obtenir un aspect plus valorisant.

Ce corpus représente une mine d'informations pour les professionnels mais les compositions idéales et les propriétés exactes des matériaux finis sont mal connues. D'autre part, les essais classiques appliqués aux matériaux de construction sont souvent mal adaptés à la terre crue, ce qui rend difficile l'évaluation des propriétés du matériau terre.

Le projet permettra de réaliser un inventaire des pratiques traditionnelles et de les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches scientifiques menées sur les interactions argiles/biopolymères. Sur cette base, des matériaux seront produits pour permettre l'évaluation des procédures d'essais, les sélectionner ou les adapter aux niveaux de performances obtenus.

Le projet débouchera sur la mise à disposition d'un catalogue de solutions et de la description d'un protocole d'essais pouvant être utilisé par les professionnels pour sélectionner les solutions techniques qui leur paraissent les plus adaptées, les tester afin de vérifier leurs performances et/ou affiner leur composition avant leur utilisation à grande échelle. Il fera l'objet d'articles, et de communications dans des revues, conférences et colloques spécialisés.

Résumé long

Problématique

Sur tous les continents, un patrimoine architectural riche et varié témoigne de l'utilisation de la terre comme matériau de construction depuis onze millénaires. Un inventaire récent montre que 20% des sites inscrits sur la Liste du patrimoine mondial de l'UNESCO sont construits entièrement ou partiellement en terre (135 biens). Certains sites majeurs tels que Djenné ou Bandiagara au Mali ou Aït Ben Haddou au Maroc sont parmi les plus emblématiques de la liste. En Europe, la majorité du patrimoine bâti en terre est encore habité. C'est le cas pour de nombreux centres historiques en villes (Strasbourg, Rennes, Rouen, Provins, Tours en France, Evora, Serpa, Beja, Mertola, etc. au Portugal...), mais aussi en milieu rural comme le Dauphiné en France, Tierra de Campos en Espagne, le Devon aux Royaumes Unis, l'Alentejo au Portugal, la Sardaigne en Italie, de vastes régions de Hongrie et de Roumanie, etc. En France, L'agence nationale ANAH estime que 15% du patrimoine architectural est construit en terre, ce qui représente environ 2 400 000 bâtiments. Ce nombre est estimé à plus de 8 millions pour l'ensemble de l'Europe.

Ce patrimoine est particulièrement vulnérable aux phénomènes d'érosion liés principalement aux pluies et aux vents. Cette vulnérabilité est renforcée avec les changements climatiques qui créent de nouvelles conditions naturelles pour lesquelles ces architectures n'étaient pas forcément conçues à l'origine. L'enjeu auquel font face les professionnels du patrimoine est de préserver ces bâtiments en usage ou porteurs de valeurs patrimoniales fortes en disposant de techniques de stabilisation naturelles simples d'un point de vue technique et réglementaire, pouvant être appliquées à grande échelle. De nombreux adjuvants organiques, d'origine animale ou végétale, peuvent être ajoutés au matériau terre pour améliorer sa cohésion et sa sensibilité à l'eau, afin de créer des protections de surface compatibles avec le support ancien et permettant d'augmenter la durabilité du patrimoine construit en terre crue.

Objectifs

Le projet PaTerre+ a pour objectif d'une part de faire l'inventaire des recettes traditionnelles de stabilisation du matériau terre et de les mettre en parallèle avec les mécanismes physico-chimique connus et d'autre part de créer puis diffuser des outils permettant de composer, de réaliser et de tester des enduits de protection à base de terre, compatibles avec leur support et résistants aux intempéries.

Le projet vise 3 objectifs :

1. La première partie du projet consiste à réaliser l'inventaire des pratiques traditionnelles et à les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches scientifiques menées sur les interactions argiles/biopolymères. Ce travail se base sur le fond documentaire du laboratoire CRAterre, ainsi que sur les pratiques observées sur le terrain par des experts du CRAterre et des membres de la chaire UNESCO « Architectures de terre, cultures constructives et développement durable ».
2. La seconde partie vise à élaborer un protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre stabilisés. Les essais réalisés au LRMH portent sur la résistance mécanique et à l'abrasion, la capacité d'adhésion au support, tout en veillant à conserver la perméabilité à l'eau naturelle du matériau terre et à sa mise en valeur. Le vieillissement des enduits en conditions naturelles est également envisagé.
3. Enfin, un rapport final, écrit conjointement par les trois partenaires, permettra l'édition d'un manuel technique à l'usage des professionnels. Il sera composé d'un catalogue de solutions permettant de stabiliser, lorsque cela est nécessaire, le matériau terre. Il décrira, également, un protocole d'essai utilisé pour sélectionner les solutions techniques et les tester afin de vérifier leurs performances et/ou affiner la composition avant leur utilisation sur site.

Méthodologie

Pour atteindre ces objectifs, le projet est divisé en 2 groupes de travail et 9 tâches distinctes représentées sur le diagramme ci-après.

La coordination de projet (tâche 1) est effectuée par CRAterre-ENSAG, qui assure le suivi et la cohérence de toutes les tâches.

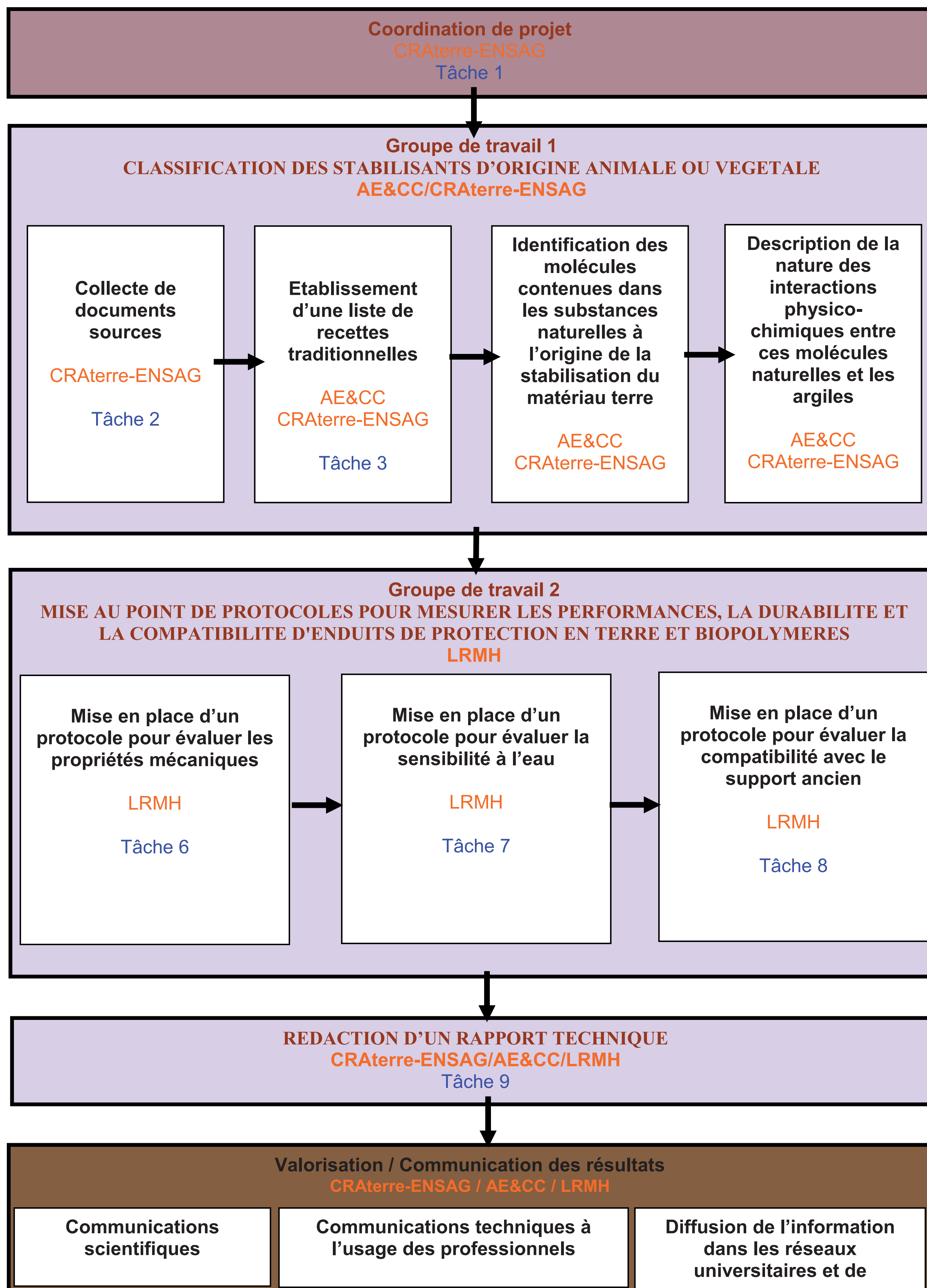
Le GT1, piloté par AE&CC, avec la participation de CRAterre-ENSAG et le suivi du LRMH, travaille sur la classification des stabilisants d'origine animale ou végétale en quatre étapes :

- collecte de documents sources (tâche 2).
- établissement d'une liste de recettes traditionnelles (tâche 3).
- identification des molécules contenues dans les substances naturelles à l'origine de la stabilisation du matériau terre (tâche 4).
- description de la nature des interactions physico-chimiques entre ces molécules naturelles et les argiles (tâche 5).

Le GT2, piloté par le LRMH avec le suivi de CRAterre-ENSAG et de AE&CC, met au point des protocoles pour mesurer les performances, la durabilité et la compatibilité d'enduits de protection en terre stabilisées à l'aide de biopolymères. Il s'agit de :

- mettre en place un protocole pour évaluer les propriétés mécaniques (tâche 6) de l'enduit. L'objectif est de pouvoir mesurer la résistance à la compression, le module d'élasticité (module d'Young), la cohésion et la dureté de l'enduit.
- mettre en place un protocole pour évaluer la sensibilité à l'eau (tâche 7) de l'enduit. L'objectif est de pouvoir estimer la durabilité de l'enduit face à l'érosion des eaux pluviales.
- mettre en place un protocole pour évaluer la compatibilité de l'enduit avec le support ancien (tâche 8). L'objectif est de s'assurer que la perméabilité à la vapeur d'eau de l'enduit est égal ou supérieur à la perméabilité du matériau ancien, que l'adhésion entre le support et l'enduit est suffisante et que les dilatations thermiques et hydriques de l'enduit et du support sont similaires.

Les résultats de ces deux groupes de travail seront répertoriés sous la forme d'un rapport technique rédigé conjointement par les chercheurs de CRAterre-ENSAG, de AE&CC et du LRMH (tâche 9).



Coordination de projet
CRAterre-ENSAG
Tâche 1
Groupe de travail 1
CLASSIFICATION DES STABILISANTS D'ORIGINE ANIMALE OU VEGETALE
AE&CC/CRAterre-ENSAG
Collecte de documents sources
CRAterre-ENSAG
Tâche 2
Etablissement d'une liste de recettes traditionnelles
AE&CC
CRAterre-ENSAG
Tâche 3
Identification des molécules contenues dans les substances naturelles à l'origine de la stabilisation du matériau terre
AE&CC
CRAterre-ENSAG
Description de la nature des interactions physico-chimiques entre ces molécules naturelles et les argiles
AE&CC
CRAterre-ENSAG
Groupe de travail 2
MISE AU POINT DE PROTOCOLES POUR MESURER LES PERFORMANCES, LA DURABILITE ET LA COMPATIBILITE D'ENDUITS DE PROTECTION EN TERRE ET BIOPOLYMERES
LRMH
Mise en place d'un protocole pour évaluer les propriétés mécaniques
LRMH
Tâche 6
Mise en place d'un protocole pour évaluer la sensibilité à l'eau
LRMH
Tâche 7
Mise en place d'un protocole pour évaluer la compatibilité avec le support ancien
LRMH
Tâche 8
REDACTION D'UN RAPPORT TECHNIQUE
CRAterre-ENSAG/AE&CC/LRMH
Tâche 9
Valorisation / Communication des résultats
CRAterre-ENSAG / AE&CC / LRMH
Communications scientifiques
Communications techniques à l'usage des professionnels
Diffusion de l'information dans les réseaux universitaires et de

Résultats

Groupe de Travail 1

Tâche 2 et 3

Dans le cadre du groupe de travail GT1, intitulé « classification des stabilisants d'origine animale ou végétale », un rapport intitulé « Recettes traditionnelles & Classification des stabilisants d'origine animale ou végétale » a été produit (**annexe 1**). Il représente le résultat de la tâche 2 « Collecte de documents sources » et de la tâche 3 « Etablissement d'une liste de recettes traditionnelles ». Pour réaliser cet inventaire, 30 recettes traditionnelles ont été répertoriées, dont les sources proviennent soit de praticiens ou d'observateurs ayant rempli un questionnaire, soit de documents écrits. 20 questionnaires ont été rassemblés, mais 8 seulement ont été sélectionnés pour l'inventaire. 400 documents écrits, traitant de stabilisation du matériau terre, ont été consultés et 120 ont été sélectionnés. Ces recettes proviennent du monde entier (carte ci-dessous). Le plus grand nombre d'informations provient d'Afrique (12 recettes), d'Europe (11 recettes), puis d'Amérique (6 recettes), et en moindre mesure d'Asie (1 recette).



30 recettes traditionnelles de stabilisation avec des matières organiques sont répertoriées dans le rapport de l'annexe 1. 12 proviennent d'Afrique, 11 d'Europe, 6 d'Amérique et 1 d'Asie. Cette répartition n'est pas à l'image de la répartition des pratiques mais des sources d'information disponibles.

Tâche 4 et 5

La tâche 4 (« Identification des molécules contenues dans les substances naturelles à l'origine de la stabilisation du matériau terre ») et la tâche 5 (« Description de la nature des interactions physico-chimiques entre ces molécules naturelles et les argiles ») visent à décrire les mécanismes physico-chimiques à l'œuvre lorsque des stabilisants organiques et naturels sont ajoutés au matériau terre.

Pour réaliser ces deux tâches, il est nécessaire en premier lieu de décrire les colloïdes naturellement présents dans le matériau terre « pur » (sans ajouts de stabilisants naturels d'origine animale ou végétale) et la nature des interactions physico-chimiques de ces colloïdes minéraux. De façon très pertinente, la nécessité de cet état de l'art préalable a été relevée dans l'un des rapports d'évaluation de notre projet (rapporteur 3) où l'évaluateur mentionne :

> *« Nature du matériau terre et de son cortège minéralogique*
> *L'état de l'art ne donne aucune indication concernant le matériau terre du point de vue génétique et les conséquences de la pédogenèse sur les propriétés des matériaux utilisés pour la construction, en particulier du point de vue des cortèges minéralogiques qui les constituent. Le projet intéresse les constructions en terre de manière générale et donc les constructions réalisées en utilisant des matériaux qui peuvent aussi bien provenir de sols tropicaux, équatoriaux, que ceux que l'on trouve sous des latitudes tempérées ou plus australes. Tous ces sols sont très hétérogènes (constitutions différentes, natures des minéraux argileux différents -phyllosilicates gonflants ou non, oxyhydroxydes*

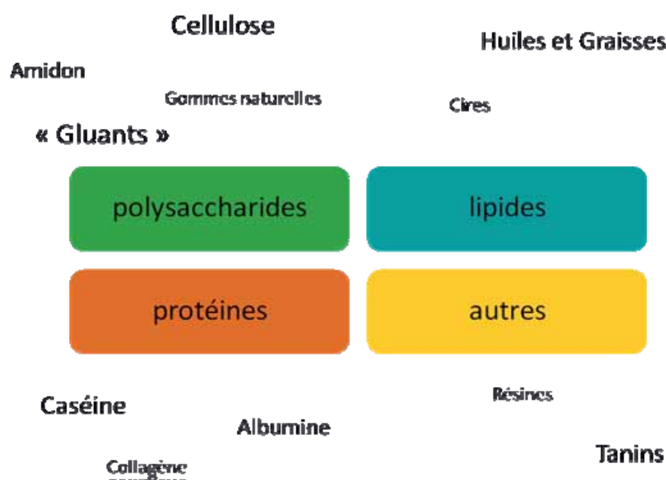
de fer, d'aluminium etc.-, hétérogénéités locales dans les épaisseurs et les variabilités latérales) et le matériau « terre » n'est pas montré sous cet angle mais seulement dans une appréhension plus homogène, de type « génie civil ». Ces éléments sont sans doute intégrés de facto par l'équipe postulante mais cet aspect aurait dû être pris en compte dans l'état de l'art, en présentant en particulier les hétérogénéités des sols exploités et leurs conséquences sur les propriétés du matériau traité. »

Un important état de l'art des connaissances les plus récentes sur ce sujet a été réalisé. Il est présenté dans la partie 3 de la thèse doctorale de Romain Anger, restituée dans l'**annexe 2**, et soutenue en décembre 2011. Cette partie 3 débute par d'abondantes généralités sur les colloïdes et sur la physico-chimie de l'interface colloïde-solution d'électrolyte. Très rapidement, le raisonnement se centre sur ce qui différencie ou rapproche les interfaces argile-solution des interfaces oxyde-solution. Un tel parallèle est rarement fait et il est très utile – indispensable même – pour comprendre la variabilité du comportement des terres. Suivent une cinquantaine de pages sur les constituants de la fraction argileuse (au sens granulométrique) des terres qui, outre les argiles (au sens minéralogique), contient également une proportion variable d'oxydes qui peuvent dans certains cas occulter complètement les propriétés des argiles. Cet état de l'art ne se limite pas à une description cristallographique, minéralogique et pédologique. Dans la continuité de ce qui précède, une revue raisonnée des résultats, y compris les plus récents, est réalisée concernant les propriétés électrocinétiques de ces colloïdes. Dans le cas des argiles, il s'agit en particulier d'éclaircir le comportement des faces basales et des faces latérales. Ceci sera d'importance capitale dans la suite pour mieux saisir l'interaction des molécules végétales ou animales avec ces minéraux. Très logiquement dans la perspective d'un usage en construction, est abordé le problème des interactions entre colloïdes et de leurs conséquences rhéologiques en fonction des deux paramètres essentiels qui contrôlent le comportement : le pH et la force ionique. Sont successivement examinées les interactions oxyde-oxyde, argile-argile et argile-oxyde. Le cas des couples faisant intervenir les argiles est particulièrement complexe compte tenu des propriétés spécifiques des surfaces basales et des surfaces latérales. Les principaux résultats sont non seulement rationnalisés mais aussi rapprochés du comportement de terres, illustré par des expériences simples.

Le travail des tâches 2,3 et 4 a permis d'établir une première classification des substances répertoriées dans l'inventaire des recettes traditionnelles. Ces substances sont classées en 4 groupes (schéma ci-dessous) : les polysaccharides, les protéines, les lipides et les autres substances. Pour la tâche 5 (« Description de la nature des interactions physico-chimiques entre ces molécules naturelles et les argiles »), l'état de l'art s'attache à décrire les molécules et les interactions avec la fraction argileuse de la terre en sélectionnant une ou deux molécules pour chacun de ces 4 groupes :

- Cellulose et amidon pour les polysaccharides
- Caséine et albumine pour les protéines
- Huile de lin pour les lipides
- Tanins pour le groupe « autres »

Ces molécules sont celles dont l'usage semble le plus courant.



L'**annexe 3** vient compléter l'annexe 2 et conclure sur les interactions argiles/biopolymères.

Groupe de Travail 2

L'objectif du GT2, mené par le LRMH, est de contribuer à l'élaboration de protocoles adaptés à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre et biopolymères naturels.

Une première partie du travail final s'est attachée à décrire et caractériser les matières premières utilisées pour les essais de laboratoire.

Trois biopolymères naturels différents ont été sélectionnés pour les futurs tests de laboratoire et seront utilisés pour valider les protocoles mis en place. Deux modes d'application ont également été choisis pour cette étude et sont résumés dans le tableau 1.
- en application sous forme de coating pouvant pénétrer directement dans le substrat ;
- en ajout dans l'eau de gâchage des enduits appliqués sur le substrat.

Biopolymères	**Coating**	**Enduit**
Huile de lin	X	X
Blanc d'oeuf		X
Colle de farine	X	

Afin de guider le travail du GT2, plusieurs critères ont été spécifiés. En effet, une couche protectrice d'une surface en terre crue, qu'elle soit directement appliquée sur le support ou représentée par un enduit, doit :
- être facile à appliquer ;
- prouver sa résistance à la pénétration et à l'abrasion de l'eau ;
- présenter une bonne adhérence ou pénétration dans le substrat ;
- ne pas modifier les propriétés de transfert de vapeur d'eau du substrat ;
- présenter des propriétés mécaniques appropriées à l'interface avec le matériau non-traité.

Il a donc été primordial de transposer et définir ces critères en termes de propriétés mesurables en laboratoire et/ou in situ. Une première liste de méthodes et de propriétés a été ainsi établie et a servie de base de réflexion pour mener des premiers essais tant sur le support non traité que sur les nouvelles surfaces en terre biopolymérisées. Soixante éprouvettes ont été réalisées dont 48 ont été traités avec un biopolymère.

Des méthodes de caractérisation et d'évaluation des surfaces en terre ont été pressenties et sont présentées dans le rapport. La caractérisation du matériau support au traitement ainsi que les résultats sur les protocoles d'essais pour mesurer les performances, la compatibilité et la durabilité des enduits en terre stabilisée sont présentés dans le rapport en **annexe 4**.

Valorisation des résultats

Le projet et ses premiers résultats ont fait l'objet de articles (**annexe 5** et **annexe 6**), suivies de communications orales, lors de TERRA 2012, XIème conférence internationale sur l'étude et la conservation du patrimoine architectural en terre, qui s'est déroulée au Pérou du 22 au 27 avril 2012 et rassemblait 700 spécialistes de la conservation du patrimoine en terre provenant du monde entier.
Ces premiers résultats ont également été présentés sous forme de poster, puis d'article (**annexe 7**) lors la deuxième édition du colloque « Science des matériaux du Patrimoine Culturel », soutenu par le Ministère de la Culture et de la Communication, à Paris les 20 et 21 novembre 2012.

Le projet final sera présenté oralement à la conférence internationale organisée à l'occasion des 50 ans du Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), qui se déroule à Paris les 23, 24 et 25 octobre 2013, sur le thème « les sciences de la conservation du patrimoine et le développement durable : acquis, recherche, innovation » (résumé en **annexe 8**). Il fera également l'objet d'un article et d'une communication orale dans le cadre de la conférence internationale d'ICOMOS-ISCS sur la conservation de des architectures de pierre et de terre, qui se déroule en Corée à Gongju du 20 au 23 mai 2014 (résumé en **annexe 9**).

Lors du festival Grains d'Isère 2013, un atelier sur la stabilisation des enduits a été proposé (rapport en **annexe 10**). Il s'agit là d'explorer de manière sensorielle différents stabilisants et leurs possibilités en les mariant avec différentes terres, couleurs et textures.

Perspectives d'exploitation des résultats sur le terrain

David Gandreau, chercheur au laboratoire CRAterre-ENSAG, lors d'une mission sur le site proto-urbain de Sarazm, situé au Tadjikistan et inscrit sur la liste du Patrimoine mondial de l'UNESCO, a réalisé une série d'enduits en terre stabilisés avec de la bale de riz décomposée (**annexe 11**). L'objectif final est d'améliorer la durabilité d'enduits sacrificiels en terre crue, afin de limiter l'érosion de murets et autres structures en terre crue dégagées à l'air libre par les archéologues. Pour la suite, le LRMH proposera au laboratoire CRAterre-ENSAG des essais simples pouvant être réalisés sur site pour évaluer les performances de ces enduits.

ANNEXE 1

PROGRAMME NATIONAL DE RECHERCHE
SUR LA CONNAISSANCE ET LA CONSERVATION DES MATERIAUX DU PATRIMOINE CULTUREL
(PNRCC)
Appel à projets de recherche 2011

Ministère de la Culture et de la Communication



PaTerre+
Interactions argiles/biopolymères :
Patrimoine architectural en Terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale
09/2011-09/2013

Groupe de travail 1

Recettes traditionnelles
&
Classification
des stabilisants d'origine animale ou végétale

Avril 2012





école nationale supérieure d'architecture de grenoble

Aurélie Vissac, Laetitia Fontaine, Romain Anger
Laboratoire CRAterre-ENSAG
60, avenue de Constantine - BP2636
38036 Grenoble Cedex 2

Le projet **Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural en Terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale (PaTerre+)** est financé par le Ministère de la Culture et de la Communication (MCC) dans le cadre de l'appel à projets de recherche 2011 du PNRCC (Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel).

Ce projet, initié en septembre 2011 et qui se poursuivra jusqu'en septembre 2013, rassemble 3 partenaires de recherche :

- CRAterre-ENSAG
- l'unité de recherche AE&CC de l'ENSA Grenoble
- le laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)

Le présent document correspond au rapport du groupe de travail 1, intitulé « Recettes traditionnelles & Classification des stabilisants d'origine animale ou végétale ». Ce groupe de travail est piloté par AE&CC, avec la participation de CRAterre-ENSAG.

INTRODUCTION

Il existe une multitude de recettes traditionnelles utilisant des composés organiques naturels pour stabiliser la terre crue comme matériau de construction. Ces ingrédients très divers, parfois semblables d'un continent à l'autre, d'origine animale ou végétale, apportent à la terre une meilleure résistance à la fissuration lors du séchage, une meilleure résistance à l'eau de pluie ou à l'érosion, une meilleure résistance mécanique, ou encore ils peuvent en faciliter l'application, par une texture plus souple ou une meilleure capacité d'adhésion.

Ce sont ces biopolymères, issus du vivant, qui font l'objet de ce cahier de recettes. Afin de mieux comprendre, dans une prochaine étape, leur interaction avec la terre à l'échelle des particules, ils sont regroupés en quatre parties distinctes : les polysaccharides, les lipides, les protéines et enfin une catégorie comprenant d'autres molécules complexes.

Ce document n'aborde pas les enduits en terre stabilisés avec des grains (sables, graviers, etc.) ou des fibres (paille, chènevotte, etc.) macroscopiques. Ces apports sont connus pour réduire la fissuration au séchage et dans le cas des fibres, pour augmenter la résistance à la traction. Ils apportent donc une contribution à la résistance de l'enduit en terre à l'échelle du grain, c'est-à-dire de l'ordre du millimètre ou du centimètre. Cependant, ils n'interagissent pas directement avec les plaquettes d'argile, à l'échelle microscopique.

Les substances organiques décrites dans ce rapport libèrent des molécules qui, elles, interagissent avec les argiles.

En d'autres termes, seront recensées dans le présent document, les différentes préparations qui sont à l'origine d'interactions supposées ou vérifiées entre des biopolymères et les feuillets d'argile, à une échelle invisible à nos yeux.

Le rapport est structuré de la manière suivante :

Le cahier de recette :

- les recettes, numérotées de 1 à 29, sont visibles dans des encadrés de couleur verte
- des explications sur les matières premières employés, les polymères qui interagissent avec les argiles ou encore sur les techniques de préparation ou de mise en œuvre, sont mises en relief dans les paragraphes intitulés "matériaux", "molécules", " mise en œuvre" ou "technique"
- les paroles d'artisans ou d'autres témoignages écrits et oraux et qui font souvent référence à des propriétés de la terre supposées mais non vérifiées par les auteurs de ce document sont retranscrits en italique, de même que les appellations locales
- chaque groupe de recettes (classées par ingrédient principal) est complété par une sélection de quelques références bibliographiques.

Cette partie est suivie par une bibliographie globale qui recense, par ordre alphabétique, toutes les références qui abordent le sujet de la stabilisation traditionnelle de la terre par des composés organiques d'origine animale ou végétale, consultées lors de l'écriture de ce rapport.

Enfin, figure en annexe, un exemplaire du questionnaire à la base de l'enquête sur la stabilisation traditionnelle, menée dans le cadre de leur doctorat, par Laetitia Fontaine et Romain Anger.

POLYSACCHARIDES

[Molécules] Les polysaccharides sont des glucides, de longues chaînes carbonées. Selon la structure des monomères qui les constituent, ces macromolécules ont des propriétés bien distinctes. Les principaux polysaccharides sont des molécules de structure, comme la cellulose (végétaux) et la chitine (principal composant de l'exosquelette des insectes ou d'autres arthropodes) ou stockant de l'énergie comme l'amidon (végétaux) et le glycogène (animaux).

CELLULOSE ET LIGNINE

[Molécules] La cellulose et la lignine sont les principaux composants du bois. Elles représentent à elles deux plus de 70% de la biomasse. La **cellulose**, la **matière organique la plus abondante** sur terre, est une **macromolécule en forme de fibre**, une longue chaîne dont les maillons sont des sucres.
La **lignine** est un biopolymère formant un **réseau tridimensionnel** complexe qui n'appartient pas à la famille des polysaccharides. Etant fabriquée par la grande majorité des plantes, la lignine est décrite ici, car elle va de paire avec la cellulose. Quantitativement, la lignine est très présente dans le bois, lui apportant sa **rigidité**. Elle l'est déjà moins dans les tiges de plantes et moins encore dans les feuilles.

Les fibres végétales interagissent avec les argiles - à l'échelle microscopique - à partir du moment où elles entrent en **décomposition**. Un moyen simple d'obtenir des fibres décomposées est la **fermentation**. Des végétaux sont enfermés dans un milieu chaud et humide où ils macèrent pendant au moins plusieurs jours. Une autre façon consiste à utiliser les **excréments** de certains animaux. En effet, les mammifères **ruminants** - contrairement à ceux qui ne possèdent qu'un seul estomac (chien, cochon, homme !) - **digèrent la cellulose** grâce à des micro-organismes présents dans leur panse : c'est leur principale source de nutriments. En revanche, la **lignine n'est pas décomposée** ; elle est alors rejetée dans leurs excréments.

Les processus de fermentation ou de digestion sont longs et dépendent des conditions de température et d'humidité. C'est pourquoi ils ne sont généralement pas totalement achevés lorsque l'enduit est complètement sec, si bien qu'il reste encore des fibres dans la terre qui continuent de jouer un rôle d'armature.

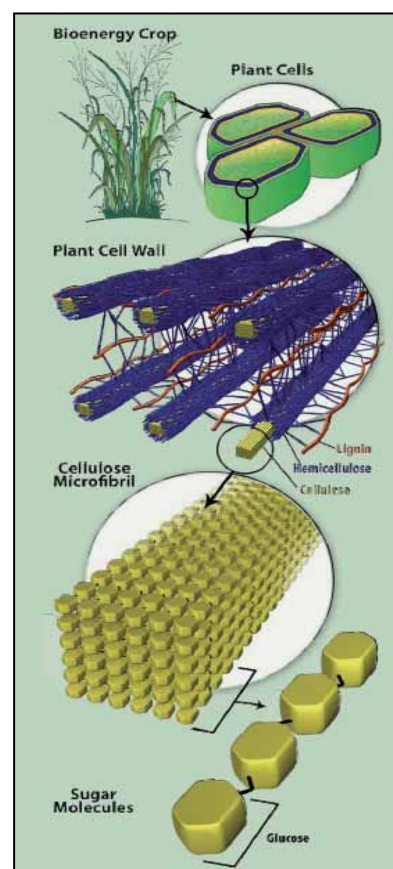


Schéma représentant la lignine (rouge) et la cellulose (jaune) d'une plante.
www.lbl.gov/ Publications/YOS/Feb/

En résumé, **lorsque l'on utilise des fibres ayant fermenté comme stabilisants organiques, on retrouve dans la terre de la cellulose libre ainsi que des sucres issus de sa décomposition (échelle microscopique), de la lignine et des fibres encore intactes : fibres de cellulose liées par la lignine (échelle macroscopique).**

Bouse de vache et crottin



Bouse de vache http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cow_bouse_de_vache.JPG

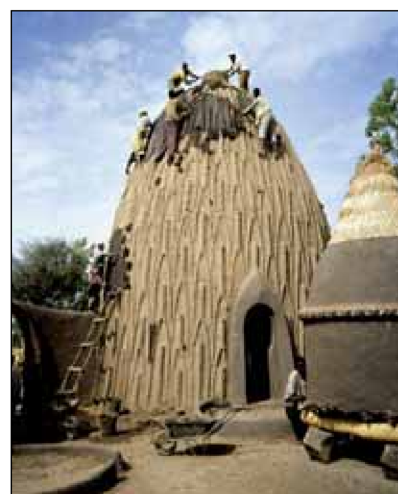
◈ Basile Kéré[1] décrit les différentes étapes de la préparation d'un **enduit en terre**, à base d'excréments d'animaux, communément utilisé au Burkina Faso. Selon lui, *la bouse de vache permettrait à l'enduit d'acquérir sa dureté rapidement une fois mis en œuvre.* En outre, *elle limiterait les fissures de l'enduit et rendrait les argiles peu sensibles à l'absorption d'eau et donc au retrait et au gonflement*.

RECETTE N° 1 : ENDUIT – BOUSE DE VACHE – BURKINA FASO

- Mettre de la bouse de vache à macérer dans l'eau pendant deux semaines**.**
- Concasser la terre, mélanger à de l'eau et pétrir jusqu'à ce qu'elle soit plastique comme pour de la bauge.
- Mélanger les deux préparations, pétrir et ajouter de l'eau.

[Mise en œuvre] Le support est aspergé d'eau, puis l'enduit est appliqué à la main et lissé sur une épaisseur qui peut aller jusqu'à 5 cm. En général, après une ou deux journées de séchage, une deuxième couche d'enduit est passée. On laisse sécher cette dernière couche d'enduit au moins 5h avant de lisser avec une pierre (qui permet de densifier l'enduit et de boucher les fissures de retrait dues au séchage). Après plusieurs jours de séchage, le mur est aspergé à l'aide d'un faisceau de paille fine trempé dans du jus de néré (cf. recette n°29).

◈ Au Cameroun, les Mousgoums construisent leurs cases aux formes à la fois étonnantes et monumentales avec des matériaux locaux, *de la « brousse »,* façonnant les murs par couches successives**.** ***La pâte est minutieusement préparée à partir d'un mélange de terre, contenant beaucoup d'argile, une herbe locale et de la bouse de vache ou du crottin de chèvre.*** Lazare Eloundou et Haman Mohaman[2] témoignent des différentes étapes de l'édification des murs façonnés à la main.



Case Obus des Mousgoums.
© Lazare Eloundou/CRAterre-ENSAG

RECETTE N°2 : BAUGE, CASE OBUS – BOUSE DE VACHE, HERBES – CAMEROUN

- Piocher la terre, répartir en plusieurs petits tas ; mouiller, puis malaxer pour avoir une consistance visqueuse.
- Mélanger à de la bouse de vache ou du crottin de chèvre.
- Couper l'herbe finement, la répartir sur le mélange de terre et d'excréments.
- Arroser l'ensemble et malaxer jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène.
- Laisser pourrir pendant sept à huit jours, en l'arrosant pour éviter qu'il ne sèche.

[Matériaux] Appelée *moumouss* par certains ou *sousouki* par d'autres, l'herbe particulière utilisée par les Mousgoums est fine, de petite taille et pousse naturellement dans cette région. Elle est reconnaissable par sa couleur rougeâtre en saison sèche.

---

[1] Kéré, B., 1995. Architecture et cultures constructives du Burkina Faso. Ed. CRAterre-ENSAG.

[2] Mohaman, H., Eloundou, L., 1996. "La case obus, témoignage d'une intelligence constructive". In : L'Anonyme Distingué, n°XV, p. 24-25. Ed. ENSAG.

*[Mise en œuvre] Pendant la dernière étape de pétrissage, le mélange prend une couleur plus sombre. La pâte est ainsi homogénéisée jusqu'à ce qu'elle devienne noire et qu'une **forte odeur** s'en dégage : la **macération** est alors suffisante, le mélange prêt à être utilisé.* Lazare Eloundou affirme que *s'**il n'y a plus de brins d'herbe visibles dans la pâte**, on peut en déduire que cette dernière a été bien préparée. Les maçons peuvent alors commencer à empiler des boules de pâte, tout en les ajustant avec précision pour former les parois dont l'épaisseur varie d'une vingtaine de centimètres à la base pour n'être plus que de 5 à 8 cm au sommet. La construction de la case se fait par étapes : une seule assise est montée par jour ; elle doit sécher au moins pendant 24 h. Des moulures sont réalisées au fur et à mesure de manière à servir d'échafaudage pour la suite du chantier. L'inclinaison des parois s accentue jusqu'à ce que le cercle qu'elles forment se referme.*

[Technique] La **macération** est une opération qui consiste à laisser séjourner un solide dans un milieu humide pour en extraire les composés solubles.

Pour mieux les protéger des pluies, tous les deux ans, un enduit est appliqué sur les murs extérieurs. Cette couche protectrice est faite à partir de terre fine, de bouse de vache ou de crottin de chèvre ainsi que d'huile de poisson pour les parties les plus abîmées. L'intérieur des cases est décoré avec des enduits dont les couleurs sont obtenues avec des feuilles de Quinquéliba, de l'argile blanche, de la cendre ou encore des scories brûlées.

◈ Une autre technique utilise des excréments d'animaux : l'adobe. Omar[3], chef d'équipe de Marcelo Cortes, témoigne de la méthode traditionnelle de fabrication des adobes au Pérou (au centre du pays, région littorale). Après avoir préparé le mélange de terre et excréments selon la recette n°3, les adobes, briques de terre crue, sont moulées.



Mur d'adobes
© Aurélie Vissac/CRAterre-ENSAG

RECETTE N°3 : ADOBE – CROTTIN DE CHEVAL ET D'ANE – PEROU

- Mélanger la terre prélevée sur les lieux à du crottin de cheval et d'âne additionné d'eau.
- Laisser reposer une nuit.
- Le lendemain, piétiner longuement ; puis retourner.
- Laisser reposer une nuit supplémentaire et répéter les mêmes gestes (piétiner et retourner).

L'artisan insiste sur le fait que les temps d'attente sont très importants pour que les adobes acquièrent une bonne résistance.

La bouse de vache mélangée à de la terre est également utilisée traditionnellement au Maroc dans la poterie. Bien que cet exemple sorte du thème de la construction en terre, ces réalisations sont moulées à la main, comme la bauge à une plus petite échelle.



Poterie traditionnelle du Maroc,
tc.revues.org/240

[3] Omar. Recette du Pérou : à base de crottin de cheval et d'âne. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Bilbiographie – excréments d'animaux

Béton de terre | Recette dalle en terre, 2012. . URL http://www.systemed.fr/forum-bricolage/b-t-111-n-terre-t39726.html <consulté en 02/2012>

Bouaré, N., 1983. Raw earth techniques (banco) used in Mali.

Chamodot, M., Cloquet, B. Recettes du Mali. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Collectif, 2010. Les enduits de façade : Chaux, plâtre, terre. Connaître, éxécuter, restaurer. Eyrolles.

Joffroy, T., 1997. Navrongo-Ghana conservation of the our lady of seven sorrows cathedral.

Joffroy, T., 2005. Les pratiques de conservation traditionnelle en afrique.

p. 156

Joffroy, T., Taxil, G., Moriset, S., 2004. Conservation of "Our Lady of Seven Sorrows Cathedral", Navrongo, Ghana: final report 1996-2004. Navrongo Catholic Mission.

p. 69

Kéré, B., 1995. CRAterre-ENSAG : Architecture et cultures constructives du Burkina Faso. Ed. CRAterre-ENSAG-ENSAG.

p. 34

Lefèbvre, M. Recette du Burkina Faso : à base de racine gluante, karité, bouse. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Lefèbvre, M. Recette du Mali : à base de balle de riz. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Manu, F.W., 2006. "The forgotten hands" - documentation of Ghanaian indigenous knowledge and skills in earth construction-case study of kogle, upper west region, ghana. Mémoire DPEA. CRAterre-ENSAG.

p. 56-58

Merschmeyer, G., 1991. Recipes for the making of wall paint, wall plaster, non-cement concrete. Ed. MISEREOR.

Minke, G., 2004. Das neue Lehmbau-Handbuch. Baustoffkunde. Konstruktionen. Lehmarchitektur, 6., verb. u. erw. A. ed. Ökobuch.

Mohaman, H., Eloundou, L., 1996. La case obus, témoignage d'une intelligence constructive. Ed. ENSAG, L'Anonyme Distingué.

Moriset, S., 2009. Reconstruction of the Wa Naa Yiri, Ghana. Second mid-project. Ed. CRAterre-ENSAG.

Niazi, Z., 1992. Soil-based plasters. Low cost option for protection of earth walls. Development Alternatives 2.

Omar. Recette du Pérou : à base de crottin de cheval et d'âne. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Schreckenbach, H., Abankwa, J.G.K., 1983. Construction technology for a tropical developing country. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit for the Dept. of Architecture, University of Science and Technology, Kumasi, Ghana.

p. 27-28 ;30

Weismann, A., Bryce, K., 2008. Using Natural Finishes: Lime and Clay Based Plasters, Renders and Paints - A Step-by-step Guide, illustrated ed. Green Books.

p. 162

Balle de riz

[Matériaux] La balle de riz constitue l'enveloppe protectrice qui entoure les grains.

Au Mali, le riz est cultivé dans la plaine inondée du delta du Niger. De la balle de riz est utilisée dans les enduits pour protéger les constructions en terre. L'enduit extérieur traditionnel des architectures de terre de la région de Mopti est appelé *banco pourri*. Il est réalisé à partir de *banco noir* et de balle de riz décortiquée à la main.



Balle de riz provenant des rizières de Bargodaga, Nord de Mopti
© Gisèle Taxil/CRAterre-ENSAG

◈ Lors de la rénovation de la Grande Mosquée de Mopti[4], le *banco noir* utilisé est une **terre argileuse noire** qui provient d'une carrière proche de la ville ; il est extrait en surface à la main, puis avec des pioches plus en profondeur. Cette argile noire est extraite de la carrière à la saison sèche. Pendant la saison des pluies la carrière n'est pas exploitable : les eaux du fleuve montent et la recouvrent entièrement jusqu'à la fin du mois de février.



Grande Mosquée de Mopti © DR



Banco noir © Gisèle Taxil/CRAterre-ENSAG

La balle de riz décortiquée à la machine, qui se trouve communément à Mopti, *n'est pas appropriée à la préparation de cet enduit, car elle est trop fine, gonfle au contact de l'eau, rendant l'enduit trop fragile*. **La balle de riz recherchée est celle qui provient des villages où le décorticage du riz est encore manuel**, pratiqué au pilon dans un mortier.

[Matériaux] « *Le banco noir […] est composé essentiellement d'une argile très grasse, qui ne comprend ni sable, ni limon. Quasiment pure de toute saleté (sacs plastiques, déchets divers rejetés dans le fleuve), elle est fine, très collante et cohésive […]. Cette argile est reconnue comme étant la moins sensible à l'eau [de la région], ce qui rend d'ailleurs la préparation de l'enduit laborieuse [..], elle opère un retrait en séchant (création de fissures) qu'il faut absolument maîtriser, car sans cela les qualités de cette terre deviennent un grave inconvénient.* »[4]

[4] Aga Khan Trust for Culture (AKTC), Ministère de la Culture du Mali, 2007. Grande Mosquée de Mopti. Ed. AKTC

RECETTE 4 : ENDUIT – BALLE DE RIZ FERMENTEE – MALI

La préparation de l'enduit de banco pourri nécessite **trois à quatre semaines** de temps de **macération**.
- Verser le banco noir dans des grands bassins.
- Briser les mottes de terre à la pioche, puis recouvrir totalement d'eau.
- Laisser reposer trois jours.
- Remuer et briser les mottes restantes, laisser reposer une nuit.
- Malaxer en piétinant, casser à la main les derniers agrégats ; le mélange obtenu doit avoir la consistance d'une boue liquide.
- Verser trois sacs de balle de riz tamisée à 2 mm par bassin.
- Pétrir à la main au moins une fois par semaine, jusqu'à ce la couleur vire au gris foncé.
- Ajouter régulièrement de l'eau pour compenser l'évaporation.

[Technique] La **fermentation** est le phénomène qui est à l'origine, *en plus du changement de **couleur**, d'une augmentation du volume et d'une forte **odeur** de pourriture.*

[Mise en œuvre] Le jour de l'application de l'enduit, environ cinq sacs de balle de riz sont ajoutés dans chaque bassin afin d'obtenir la consistance d'une boue très chargée en fibres. Jusqu'au dernier moment avant l'application, le mélange de banco pourri est pétri à la main pour que ne subsiste aucun agrégat d'argile ou de balle de riz.
La couche d'accroche, de 5 à 7 mm, est constituée d'un mélange de banco blanc (terre argileuse blanche amendée de sable pour les enduits intérieurs) et d'eau, de balle de riz grossière, de balle de riz décortiquée à la main. Cette mixture nécessite seulement trois ou quatre jours de préparation pour obtenir la consistance fine d'un mortier de terre. Elle permet de reprendre les irrégularités de la maçonnerie. Elle présente moins de retrait que le banco pourri, offrant ainsi une meilleure transition entre la maçonnerie et les couches d'enduit. Les deuxième et troisième couches en banco pourri sont appliquées en plus fine épaisseur, après le séchage complet de la couche sous-jacente.



Pétrissage du banco pourri, Mopti[4]

La balle de riz est mélangée au banco noir afin d'accroître sa résistance et d'en limiter le retrait. **Elle sert d'armature à l'enduit**. Selon les auteurs du rapport sur la Grande Mosquée de Mopti, ***la macération de l'argile et de la balle de riz modifie certaines caractéristiques du mélange****. Pour les maçons, l'enduit aurait « moins de force », son **retrait serait moins important** et l'**adhésion au mur** de maçonnerie de terre en serait **améliorée**.*

❖ Les excréments d'animaux étant *considérés comme impurs,* ils ne sont pas employés pour la construction de mosquée. Mais il est fréquent de trouver des recettes de *banco pourri* auquel, en plus de la terre et des apports végétaux, de la bouse de vache est ajoutée avant macération.

RECETTE N°5 : ENDUIT – PAILLE DE RIZ FERMENTEE, BOUSE DE VACHE – MALI

- Mélanger une quinzaine de sacs (type sac de riz de 100 kg) remplis de paille de riz et de litière animale tassée à la main pour environ 6 m^3 de terre du fleuve ; ajouter de la bouse de vache.
- Ne pas découper la paille de riz, la longueur des brins de paille oscille entre 30 et 60 cm
- Pour la préparation, procéder selon la recette précédente.

Dans cette autre recette du Mali[5] utilisant paille de riz et bouse de vache, la terre employée, dite *Isa Laboo* (signifiant « terre du fleuve ») est disponible une partie de l'année uniquement puisqu'il s'agit de la terre des plaines rizicoles accessibles lors de la décrue du fleuve et inondées le reste de l'année. La préparation du mortier est très similaire à celle utilisée pour la Grande Mosquée de Mopti. *Cet enduit, préparé avec des **excréments d'animaux**, fissurerait peu et pourrait tenir deux voire trois saisons des pluies avant d'être refait.*

[Matériaux] Le **foin de fonio**, selon certains témoignages, remplace parfois la balle de riz dans le *banco pourri*.

◈ Au Japon, une technique d'enduit[6] (*arakabe*) rappelle celle utilisée à Mopti : **deux volumes de terre** (amendée de sable si elle est trop argileuse) pour **un volume de paille de riz trempent dans l'eau pendant sept jours**.

Une fois le processus de fermentation enclenché, de la paille de riz sèche est ajoutée au mélange. La pâte fibreuse est appliquée en une épaisse première couche d'enduit.



Enduit japonais première couche "Arakabe" © Masako Isomura

Bilbiographie – balle de riz

Aga Khan Trust for Culture (AKTC), Ministère de la Culture du Mali, 2007. Grande Mosquée de Mopti. Ed. AKTC.

Chamodot, M., Cloquet, B. Recettes du Mali. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Isomura, M., 1998. Le mur en terre japonais. Mémoire CEAA-Terre. CRAterre-ENSAG.

Lefèbvre, M. Recette du Mali : à base de balle de riz. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Moles, O., 2007. Principales pathologies (en particulier sur les enduits extérieurs) et suggestions d'améliorations. DRAFT. Ed. CRAterre-ENSAG.

Moles, O. Recettes du Mali à base de cosses de riz, et de karité. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Scherrer, O., 2006. Informations recueillies lors d'un séjour au Mali. URL http://www.djenne-patrimoine.asso.fr/racine/dp21.htm

[5] Lefèbvre, M. Recette du Mali : à base de balle de riz. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

[6] Isomura, M., 1998. Le mur en terre japonais. Mémoire CEAA-Terre. Ed. CRAterre-ENSAG.

Autres fibres fermentées

◈ A l'instar des techniques anciennes de stabilisation des enduits en terre, Tom Rijven[7] utilise des **fibres végétales qu'il laisse fermenter**. Selon lui, cette méthode apporterait *plus de **dureté et une bonne résistance à l'eau de pluie***. Les enduits sont réalisés directement sur les bottes de paille en trois couches : la couche d'accroche, la couche de corps plus épaisse et enfin la couche de finition. Les bottes de paille sont préalablement trempées très rapidement dans une barbotine d'argile.

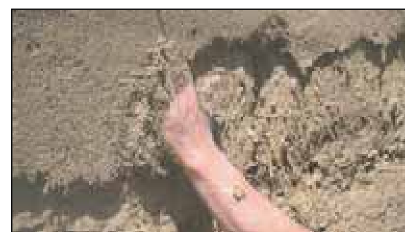


Réalisation de Tom Rijven, www.botmobil.org/230#

C'est un **jus de fermentation** qui **amorce le processus de décomposition des fibres végétales**. Pour cela, Tom Rijven enferme dans une poubelle noire exposée au soleil pendant plusieurs jours, de l'ensilage de maïs, en phase avancée de décomposition. *Une odeur de choucroute annonce le début du processus de fermentation.*
Le dosage des matériaux varie selon les qualités de la terre employée. La paille sert d'armature à l'enduit tandis que les autres fibres végétales utilisées, comme le foin, servent à la fermentation.

RECETTE N°6 : ENDUIT – FIBRES VEGETALES FERMENTEES – FRANCE
- Préparer le jus de fermentation à base d'ensilage de maïs (comme décrit ci-dessus).
- Verser dans un grand contenant (dosage pour environ 50 L de mélange final): 3 seaux (de 10 L) de barbotine épaisse ; 0,5 L de jus de fermentation; 1,5 seau de paille hachée ; 1,5 seau de foin haché ; 0,5 à 1 seau de sable (0-4 mm) ; 1 seau de sciure de bois.
- Mélanger, puis laisser fermenter, pendant quelques jours, dans un endroit à l'abri de l'air, chaud et humide (grande bâche noire fermée à l'intérieur d'une caisse).

[Mise en œuvre] Les matériaux sont versés dans un ordre précis, le plus liquide au fond, avant d'être mélangés. La cohésion de la préparation est testée en projetant une poignée de mélange sur une paroi verticale : *elle est prête lorsqu'il est possible de faire une couche de 15 cm d'épaisseur*. *Durant les quelques jours où la pâte repose, le **processus de fermentation** démarre, amorcé par le jus de macération de l'ensilage*.
Ensuite, la surface des murs est *humidifiée avec une grosse brosse, ce qui permet une meilleure adhésion de la couche d'accroche*.



Pose de l'enduit, © Tom Rijven

[Mise en œuvre] *La couche d'accroche, qui joue le rôle de colle, est composée de barbotine d'argile et de brins de paille, ramassés sur le chantier.* Tous les espaces laissés entre les bottes de paille sont comblés de ce mélange de terre et de fibres.
Avant que la couche d'accroche ne sèche, la couche de corps doit être appliquée ; l'enduit est réalisé à la main, sur une épaisseur d'environ 2,5 cm, en partant en haut du mur jusqu'en bas.



Maison octogonale réalisée par Tom Rijven, www.botmobil.org/106

[7] Rijven, T., 2009. Entre paille et terre : Edition bilingue français-anglais. Ed. Goutte de sable.

Le **séchage complet** de la couche de corps nécessite **entre deux semaines et deux mois**. Selon Tom Rijven*, il est inutile de bâcher les murs. La surface devient résistante à la pluie grâce à* ***la fermentation qui continuerait durant le séchage****. Une fois séchée, la couche de corps devient très dure. Il est courant que l'enduit fissure pendant le séchage, surtout si la proportion de sciure est importante*. Les fissures sont rebouchées avant l'application de la couche de finition.

[Matériaux] D'autres végétaux peuvent amorcer le processus de décomposition à la place de l'ensilage de maïs. Tom Rijven préconise l'emploi de *tout végétal qui développe une bonne fermentation*, comme du marc de raisin ou de pomme suivant la région ou la saison, ou encore de la bouse de vache.

La couche de finition est composée d'un mélange de sables (tamisés à 1,5 mm, 2,5 mm ou 2,9 mm), et de barbotine d'argiles de diverses couleurs (tamisées à 5mm) ainsi que de fromage blanc 0% de matières grasses (250g pour 30 L d'enduit). *Le fromage blanc servirait de colle et rendrait le mélange plus onctueux et plus agréable à poser.*

Pour protéger l'enduit des murs intérieur, pour éviter qu'il ne farine, Tom Rijven pulvérise du petit lait ou une solution de fromage blanc 0% dilué dix fois dans l'eau. Il utilise, de la même façon, sur les murs extérieurs, un fixatif à base d'acrylate qui créerait *« un film avec des petits trous […] trop petits pour laisser passer des gouttes d'eau mais suffisamment grands pour permettre la perspiration. »*
Tom Rijven utilise également pour rendre plus résistantes à la pluie les parties des enduits les plus sensibles, une « *mayonnaise* » à base de jaune d'œuf et d'huile de lin (recette n°19).

[Molécules] **Lors de la fermentation de fibres végétales, ces dernières se décomposent en libérant la cellulose. Celle-ci est donc libre d'interagir avec la matière.** *D'après K.D. Politis[8],* ***les polysaccharides extracellulaires*** *que produisent certains micro-organismes lors de cette étape de fermentation sont* ***connus pour lier les particules des sols entre elles.***

Papier washi

◈ C'est un papier qui provient de petits arbres sauvages du Japon, Chine, Corée et Népal : le *Mitsumata,* le *kouzo et* le *Ganpi.* Les Japonais utilisent des fibres de papier dans les enduits en terre, ce qui leur apporte une texture particulière. Masako Isomura[6] évoque l'utilisation du papier *washi*. Celui-ci est trempé dans l'eau et frappé jusqu'à ce que les fibres se séparent. Ces fibres très fines sont longues de 5 à 30 mm. Néanmoins, les proportions, les étapes de préparation de l'enduit ainsi que la mise en œuvre ne sont pas rapportées dans son mémoire.



Papier avant transformation utilisé dans un enduit © Laetitia Fontaine/ CRAterre-ENSAG

[8] Politis, K.D., 1995. "An Ethnoarchaeological Study on the Technology and Use of Adobe in the Jordan Rift Valley". In : Department of Antiquities, Amman, Jordan Studies in the History and Archaeology of Jordan V : art and technology throughout the ages. p. 321–324.

Biliographie – autres fibres

Buson, M.A., 2009. Krafterra. Desenvolvimento e anàlise preliminar do desempenho técnico de componentes de terra com a incorporação de fibras de papel kraft provenientes de reciclagem de sacos de cimento para vedação certical.
Papier kraft

Isomura, M., 1998. Le mur en terre japonais. Mémoire CEAA-Terre. CRAterre-ENSAG.
Papier washi

Politis, K.D., 1995. "An Ethnoarchaeological Study on the Technology and Use of Adobe in the Jordan Rift Valley". In : Department of Antiquities, Amman, Jordan Studies in the History and Archaeology of Jordan V : art and technology throughout the ages. p. 321–324.

Rijven, T., 2009. Entre paille et terre : Edition bilingue français-anglais. Goutte de sable.
Fibres fermentées : ensilage de maïs

Even H., Guernoc E., 1988. "enduits à la terre et à la balle d'avoine" In : Tiez Breiz, Maisons et paysages de Bretagne n°8. p 32-34.
Bale d'avoine

Velasco De Pedro, F., 1987. "Consideraciones cientificas sobre la incorporacion de materiales organicos en la preparacion de adobes". Presented at the Navapalos 1987. III encuentro de trabajo sobre la tierra como material de construction. Año internacional de las personas sin hogar. p. 103-106.

Méthylcellulose

La méthylcellulose est obtenue par une modification chimique de la cellulose. Plus précisément, elle s'obtient par l'action d'une base alcaline et du chlorométhane sur la cellulose.



Méthylcellulose en poudre et en gel
www.indiana.edu/~libpres/manual/materials/methyl.html

[Molécules] La méthylcellulose est un additif alimentaire (E461). Sous forme de poudre blanche, elle se dissout dans l'eau froide (mais pas dans l'eau chaude) et forme un gel. Elle est utilisée comme épaississant dans l'industrie alimentaire (alternative végétale à la gélatine) et dans les produits cosmétiques.

◈ Des produits du commerce, comme Tierrafino Fix, Tierrafino IPaint, Tierrafino Contact, ou encore Tierrafino Listro[9], utilisés comme couche de finition, peinture à l'argile, couche d'accroche ou stuc à l'argile, contiennent de la méthylcellulose.

◈ Bruno Gouttry[10] utilise une peinture à base d'argile et de méthylcellulose :

RECETTE N°7 : PEINTURE – METHYLCELLULOSE – FRANCE
- Mélanger petit à petit 10 g de méthylcellulose en poudre dans 1 L d'eau, en formant un tourbillon.
- Battre jusqu'à l'obtention d'une mousse sans grumeaux.
- Recouvrir avec 0,25 L d'eau ; laisser reposer plusieurs heures voire une nuit.
- Mélanger vigoureusement cette mixture.
- Ajouter de l'eau pour obtenir la consistance d'un sirop épais.
- Tamiser l'argile (elle doit être aussi fine que de la farine), environ 1 à 2 kg.
- Préparer la fécule de pomme de terre (cf. recette n°16), sans attendre qu'elle ne refroidisse, la mélanger à la méthylcellulose.
- Petit à petit incorporer l'argile. Lorsque le mélange devient trop épais, additionner lentement 0,5 L d'eau.
- Laisser reposer au moins 30 min (le temps que l'argile se gorge d'eau) ; filtrer l'ensemble.

L'auteur de cette recette conseille de ne pas rajouter d'eau si le mélange doit être conservé, car il s'altèrerait moins sous forme de pâte (qu'il conviendra de diluer lors d'une prochaine utilisation).

Bibliographie – méthylcellulose

Achard, P., 2008. Stabilisation organique de la terre comme matériau de construction. Rapport de PFE. INSA de Lyon.

Protocole expérimental mélange de méthylcellulose et de terre + essais méca (farine de caroube et agar-agar)

Gouttry, B., 2010. Peintures et enduits bio : Conseils, recettes de fabrication et mise en oeuvre. Terre Vivante Editions.

Peinture à l'argile p. 47

Fiche technique. « Nature et Harmonie ». Colle à papier peint. URL http://www.natureetharmonie.fr/media-doc/La-Colle-Papier-Peint-Nature-et-Harmonie_10.pdf?PHPSESSID=56d5e0f774e09a5af393a2d9de267be5 <consulté en 02/2012>

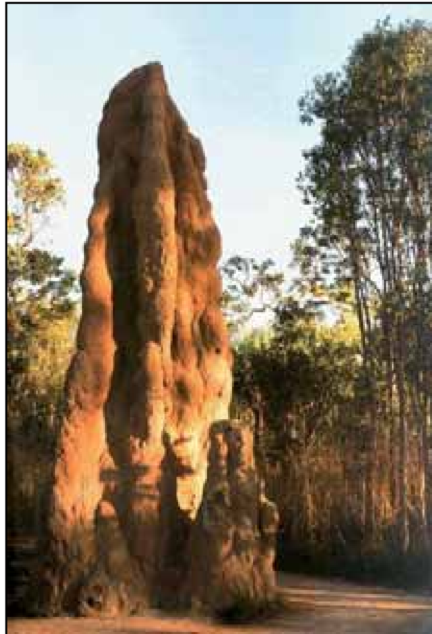
Fiches techniques. « TierraFino ». URL http://www.tierrafino.fr/ <consulté en 02/2012>

[9] http://www.tierrafino.fr/ <consulté en 02/2012>

[10] Gouttry, B., 2010. Peintures et enduits bio : Conseils, recettes de fabrication et mise en oeuvre. Ed. Terre Vivante Editions.

Terre de termitière

◈ La terre de termitière[11] est utilisée comme stabilisant de la terre pour la construction en Afrique. Le bois mort est l'aliment principal des termites.



Termitière de plusieurs mètres de haut !
© Radius Images/CORBIS



Termites en plein effort de construction
© Maurice Leponce/IRSNB

Gunther Becker[12] explique leur fonctionnement : « *La digestion, chez le termite, est un processus biologique compliqué. Pour décomposer la cellulose, il a besoin d'organismes symbiotiques qui vivent dans ses intestins [...]. En dehors de la cellulose du bois, les termites digèrent également les autres hydrates de carbone - hémicelluloses, amidon et sucres. Au cours de la digestion, 90 pour cent environ des hydrates de carbone peuvent disparaître [...]. La lignine, qui représente environ un tiers du bois, est moins catabolisée (probablement par les bactéries intestinales) au cours du processus digestif. Les excréments des termites sont donc surtout composés de lignine; c'est le matériau de construction de l'un des types de termitières et des galeries.* »

La terre de termitière[13] est un savant mélange de matières minérales et organiques. Les termites construisent leurs édifices en collant des petits agrégats (de l'ordre du millimètre) les uns aux autres, composés d'excréments, de débris végétaux et de particules de sols.

Bilbiographie – terre de termitière

Anger, R., Fontaine, L. 2009. Bâtir en terre. Ed. Belin.

Becker, G., 2012. - "Les termites" In : Unasylva - No. 111 URL http://www.fao.org/docrep/h2575f/h2575f01.htm <consulté en 02/2012>

Doat, P., 1991. Etude sur les savoirs constructifs au Burkina Faso. Ed. CRAterre-ENSAG.

Eschenbrenner, V., 1986. Contribution des termites à la microagrégation des sols tropicaux. Cahiers ORSTOM. Série Pédologie, 22 (4), p. 397-408.

[11] Doat, P., 1991. Etude sur les savoirs constructifs au Burkina Faso. Ed. CRAterre-ENSAG.
[12] Becker, G., 2012. - "Les termites" In : Unasylva - No. 111
URL http://www.fao.org/docrep/h2575f/h2575f01.htm <consulté en 02/2012>
[13] Eschenbrenner, V., 1986. Contribution des termites à la microagrégation des sols tropicaux. Cahiers ORSTOM. Série Pédologie, 22 (4), p. 397-408.

JUS VEGETAUX GELATINEUX

Pour stabiliser la terre, de nombreux ajouts végétaux sont utilisés sous des formes variées. Parmi eux, les jus gélatineux sont obtenus par trempage dans l'eau de certaines plantes (tiges, feuilles, racines ou écorces). Au contact de l'eau, ces extraits végétaux, constitués de polysaccharides, forment quasiment instantanément une solution visqueuse.

La liste suivante tente d'être exhaustive, mais s'appuyant sur la littérature et sur quelques témoignages, il est très probable que d'autres extraits végétaux soient les ingrédients de nouvelles et d'anciennes recettes.

Tiges et feuilles de bananier

Les **déchets issus de l'agriculture** sont parfois utilisés dans la construction. C'est le cas des feuilles et des tiges de bananier.[14]



Bananier, en.wikipedia.org/wiki/Banana

◈ Au Ghana, le bananier (Musa Paradisiaca[15]) est un arbre tropical très largement cultivé pour la consommation locale. Les feuilles et les tiges bouillies dans l'eau sont utilisées pour la stabilisation de la construction en terre : le **liquide épais** issu de cette préparation est utilisé comme badigeon *pour la résistance à l'eau qu'il apporterait à la terre*. Selon Maria Isabela G. Beas, *les fibres présentes dans cette décoction* ***empêcheraient l'apparition des fissures*** *pendant le séchage*.

Le processus d'obtention de ce liquide qui *rendrait l'enduit résistant à l'eau de pluie* est simple :

RECETTE N°8 : BADIGEON – TIGES ET FEUILLES DE BANANIER – GHANA
- Couper finement les tiges et feuilles de bananier.
- Remplir un bidon (180 L) au 2/3 avec des tiges et feuilles coupées et 1/3 d'eau.
- Mettre à bouillir, écraser régulièrement, jusqu'à ce que le liquide épaississe.
- Filtrer.

[Mise en œuvre] Ce liquide est enfin appliqué sur les enduits en terre. Généralement, *il n'est nécessaire de renouveler cette opération que tous les trois ans pour que l'enduit résiste bien à l'eau de pluie.*

Bibliographie – tiges et feuilles de bananier

Schreckenbach, H., Abankwa, J.G.K., 1983. Construction technology for a tropical developing country. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit for the Dept. of Architecture, University of Science and Technology, Kumasi, Ghana.

Beas, M.I.G., 1991. Traditional architectural renders on earthen surfaces. University of Pennsylvania. (thèse)

[14] Schreckenbach, H., Abankwa, J.G.K., 1983. Construction technology for a tropical developing country. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit for the Dept. of Architecture, University of Science and Technology, Kumasi, Ghana.

[15] Beas, M.I.G., 1991. Traditional architectural renders on earthen surfaces. University of Pennsylvania. (thèse)

Eau gluante

Plusieurs témoignages rapportent l'**utilisation d'eau gluante** comme **badigeon ou mélangée à la terre, remplaçant l'eau de gâchage**. Il s'agit tantôt de **feuilles**, de **tiges**, de **branches**, de morceaux d'**écorces** ou même de **racines** qui, trempés dans l'eau, forment un **liquide épais** dit « eau gluante ».

◈ Au Ghana, lors de la restauration du Wa Naa Yiri[16] de Kokologho, l'eau gluante est mélangée à de la bouse de vache puis à de la terre locale pour la préparation de l'enduit.



Wa Naa Yiri, © CRAterre-ENSAG

RECETTE N°9 : ENDUIT – EAU GLUANTE A PARTIR DE BRANCHES – GHANA
- Couper en tronçons d'environ 30 cm, 50 m linéaires de branches *hilampo.*
- Les écraser à l'aide d'un marteau.
- Les tremper dans l'eau (1000 L), cette dernière devient gluante (nom local : *vuolu*)
- Séparément, diluer 300 L de bouse de vache dans 1000 L d'eau.
- Mélanger les deux liquides ; utiliser l'ensemble comme eau de gâchage.





Banches de *hilampo*, quantité nécessaire pour les 2000 L de mixture. © Sébastien Moriset/CRAterre-ENSAG





Préparation du *vuolu* et de la bouse de vache. © Sébastien Moriset/CRAterre-ENSAG

[Mise en œuvre] Les deux liquides sont ensuite mélangés, avant d'être versés sur la terre. Le tout est malaxé afin d'obtenir une pâte dont la consistance permet de l'utiliser comme enduit. Avant d'appliquer la première

[16] Moriset, S., 2009. Reconstruction of the Wa Naa Yiri, Ghana : Second mid-project report. Ed. CRAterre-ENSAG

couche d'enduit, les murs sont brossés et badigeonnés de la solution d'eau gluante et de bouse de vache. L'enduit est appliqué à la main sur une épaisseur de 3 cm. Quand il commence à durcir, il est frappé et compressé avec un outil plat en bois. Le lendemain, de la bouse de vache fraîche est passée sur l'enduit, qui est à nouveau frappé.



Préparation du mélange de *vuolu*, bouse de vache et terre. © Sébastien Moriset/CRAterre-ENSAG



Mise en œuvre de l'enduit : pose, frappe et badigeon de bouse de vache. © Sébastien Moriset/CRAterre-ENSAG

◈ Frederick Wireko Manu[17], retranscrit une recette similaire à base d'eau gluante également pratiquée au Ghana. Les **branches** nommées *Yellampour* sont **écrasées** et mises à **tremper dans l'eau toute une nuit**. Séparément, de la bouse de vache est préparée de la même façon (broyée, diluée, laissée au repos). Le lendemain, les deux solutions sont mélangées dans des proportions identiques, de la cendre de bois est ajoutée. La préparation de la pâte, ainsi que la mise en œuvre de l'enduit, est similaire à celle employée dans la conservation du Naa-Yiri, décrite précédemment.

◈ Au Burkina Faso[18], l'eau gluante s'obtient à partir de **racines** qui **trempent dans l'eau**. L'**enduit**, fait à partir de terre locale, de bouse de vache fermentée et d'eau de karité, est **aspergé d'eau gluante avant qu'il ne sèche**. *Pour que le liquide gluant pénètre bien dans l'enduit, celui-ci est frotté à la main. Le produit obtenu est assez brillant une fois sec. Les fissures sont très peu présentes car la mise en oeuvre de l'eau gluante à la main permet de les refermer ; l'application de l'eau gluante permet d'obtenir une bonne résistance à la pluie.*



Branche de liane « vounou » qui donne une eau gluante, Burkina Faso
© Laetitia Fontaine/ CRAterre-ENSAG

[17] Manu, F.W., 2006. "The forgotten hands" - documentation of Ghanaian indigenous knowledge and skills in earth construction-case study of kogle, upper west region, ghana. Mémoire DPEA Terre. Ed. CRAterre-ENSAG.
[18] Lefèbvre, M. Recette du Burkina Faso : à base de racine gluante, karité, bouse. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.



A gauche: morceaux de liane « *vounou* » avant et après avoir été écrasés et trempés dans l'eau, donne le gluant.
Au centre : des feuilles sèche « *fouga* » puis trempées dans l'eau. A droite : ces même feuilles donne une eau très gluante.
Burkina Faso © Laetitia Fontaine/CRAterre-ENSAG

◈ Hammond[19] précise qu'au Nigeria, cette eau gluante, appelée *dafara*, est obtenue à partir d'une **vigne sauvage** (Vittis Pallida).

Bilbiographie – eau gluante

Dmochowski, Z.R., 1990. An Introduction to Nigerian Traditional Architecture: Northern Nigeria. Ed. Ethnographica.
p. 1.7

Hammond, A.A., 1973. "Prolonging the life of earth buildings in the tropics". In : Building Research and Practice 1, *p.154–163.*

Langlois, O., Otto, T. The building of a down-draft furnace at Molkwo (Mandara Mountains, Northern Cameroon) in 1989 : description od a particularly sophisticated pattern of furnace.
p. 25 photo d'eau gluante à partir de Cissus Populnea

Lefèbvre, M**. Recette du** Burkina Faso **: à base de** racine gluante, karité, bouse**. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.**

Manu, F.W., 2006. "The forgotten hands" - documentation of Ghanaian indigenous knowledge and skills in earth construction-case study of kogle, upper west region, ghana. Mémoire DPEA Terre.Ed. CRAterre-ENSAG.
Eau gluante à partir de racine "yellampour"

Moriset, S., 2009. Reconstruction of the Wa Naa Yiri, Ghana : Second mid-project report. Ed. CRAterre-ENSAG.
Photos et recette p.51-52

[19] Hammond, A.A., 1973. "Prolonging the life of earth buildings in the tropics". In : Building Research and Practice 1, p.154–163.

Cactus

Utilisé traditionnellement en Amérique latine, le jus de cactus fait l'objet de recherches depuis une trentaine d'années. Il a été notamment employé dans les années soixante lors de la rénovation du site de Chan-Chan. [14]

[Matériaux] Les cactus, appelés *Nopal* sur le continent Américain, de la famille des **Cactacées**, du genre *Opuntia*, sont utilisés pour stabiliser la terre. Il en existe plusieurs sortes :
- le *figuier de babarie* : **Opuntia Ficus Indica**, très répandu, est natif du Mexique. P*rickly pear (Anglais)*
- le cactus *tuna* : **Opuntia Tuna** est un genre d'Amérique centrale.

RECETTE N°10 : ENDUIT – JUS DE CACTUS FERMENTE – PEROU
- Couper les feuilles de cactus en petits morceaux
- Laisser tremper dans l'eau (à proportions égales en poids) pendant cinq jours.

◈ Plus récemment, Julio Vargas Neumann, Heredia Zavoni et al.[20] ont notamment expérimenté des enduits stabilisés au jus de cactus. En suivant la recette n°10, on obtient un **liquide épais et gluant de couleur verte dégageant une forte odeur**. *A noter que, si le cactus trempe trop longtemps, la couleur devient sombre, le mélange perd de sa consistance et aurait une moins bonne efficacité.*
Même si toutes les recettes connues s'accordent sur le fait que ce jus est utilisable uniquement dans les premiers jours qui suivent sa préparation, son état plus ou moins avancé de décomposition diffère selon les sources.



Opuntia Ficus Indica, http://fr.wikipedia.org/wiki/Figuier_de_Barbarie

[Mise en œuvre] Après avoir nettoyé et badigeonné le mur de jus de cactus, une première couche d'enduit, épaisse d'un 1 cm, est appliquée : mélange traditionnel de terre, paille et sable où ***le jus de cactus fermenté remplace l'eau de gâchage****. Une* ***couche de finition****, plus fine, recouvre la première qui a séché. Après son application, cette dernière couche est* ***polie à l'aide d'une pierre plate*** *tout en étant* ***régulièrement humidifiée avec le jus de cactus****. Une couche finale de ce dernier est passée comme une* ***peinture*** *visant à améliorer, selon l'auteur, la résistance à l'eau de l'enduit.*



Opuntia Tuna, fr.wikipedia.org/wiki/Opuntia_tuna

◈ Ana Maria Hoyle[14] présente une recette différente pour extraire le jus :

RECETTE N°11 : ENDUIT – JUS DE CACTUS FERMENTE – MEXIQUE
- Extraire 350 g de pulpe de feuilles, couper en petits morceaux.
- Mettre à tremper dans 0,5 L d'eau à température ambiante pendant 24 h.
- Ajouter 5 à 10% d'eau pour rendre cette solution visqueuse plus fluide.

Appliqué comme peinture, *il pénètre en moyenne de 3 cm dans la terre. Le jus de cactus ne se conserverait qu'un jour après sa préparation ; passé ce délai, les cellules entreraient en état de décomposition et il perdrait 85% de sa viscosité.*

---

[20] Heredia Zavoni, E.A., Bariola Bernales, J.J., Neumann, J.V., Mehta, P.K., 1988. "Improving the moisture resistance of adobe structures". In : Materials and Structures 21, p. 213–221.

Bilbiographie – cactus

Chandra S., Eklund L., Villarreal R.R., 1998. "Use of Cactus in Mortars and Concrete". In : Cement and Concrete Research 28, p 41–51.

Méthode d'extraction du jus de cactus –essais stabilisation du béton

Heredia Zavoni, E.A., Bariola Bernales, J.J., Neumann, J.V., Mehta, P.K., 1988. 'Improving the moisture resistance of adobe structures". In : Materials and Structures 21, p. 213–221.

Hoyle, A.M., 1990. "Chan-Chan : Aportes para la concervacion de la arquitectura de tierra". Presented at the 6th international conference on the conservation of earthen architecture : Adobe 90 Preprints, Las Cruces, New Mexico : The Getty Conservation Institute.

Neumann, J.V., Bariola Bernales, J.J., 1990. « Construcciones de tierra, en el Peru de hoy ». Presented at the 6th international conference on the conservation of earthen architecture : Adobe 90 Preprints, Las Cruces, New Mexico : The Getty Conservation Institute.

Neumann, J.V., Heredia Zavoni, E.A., Bariola Bernales, J.J., 1986. "preservation of adobe construction in rainy areas". Presented at the CIB.86: advancing building technology : proceedings of the 10th Triennial Congress of the International Council for Building Research, Studies and Documentation, The Council.

Omar. Recette du Pérou : à base de crottin de cheval et d'âne. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Agave

Plusieurs espèces d'agave sont originaires des régions arides et semi-arides du continent américain, surtout du Mexique et du sud-ouest des Etats-Unis. Leur pulpe s'utilise comme stabilisant des enduits en terre.



Agave, http://fr.wikipedia.org/wiki/Agave

◈ Michael Romero Taylor[21] utilise une préparation à base d'agave comme revêtement final d'un pan de mur en terre de Fort Selden, dans l'état du Nouveau Mexique. *Le jus d'agave utilisé tel quel ou dilué dans l'eau n'a pas eu, selon l'auteur, d'effet protecteur convaincant, les murs ayant subi une érosion de modérée à sérieuse.*

RECETTE N°12 : ENDUIT – JUS D'AGAVE – MEXIQUE
- Extraire la pulpe des feuilles d'agave, les faire bouillir dans l'eau, écraser régulièrement.
- Laisser fermenter pendant deux à trois semaines, puis utiliser comme eau de gâchage.

[Matériaux] Les agaves, de la famille des Agavacées et les aloes, de la famille de Aloeacées, appartiennent toutes deux à l'ordre des liliales. L'aloe la plus connue est l'aleo vera (Aloe Barbadensis).

Bilbiographie – agave

Oliver, A., 2000. Adobe test wall project. Phase I Final report. Fort Selden State Monument.Radium springs, New Mexico.

Taylor, M.R., 1986. Fort Selden test wall status report. Ed. Museum of New Mexico Press**.**

[21] Taylor, M.R., 1986. Fort Selden test wall status report. Ed. Museum of New Mexico Press.

Aloe Vera



Aloe,
http://fr.wikipedia.org/wiki/Aloe

L'aloe vera est également utilisée dans la stabilisation.

◈ Au Mexique[22], elle s'emploie comme les cactus. Au Brésil, Marcio Albuquerque Buson[23] a réalisé une étude sur l'incorporation de **pulpe d'aloe vera** et de fibres de papier kraft dans des blocs de terre comprimée. Le procédé pour extraire la pulpe de l'aloe vera est simple (cf. illustrations page suivante). *La* ***substance gélatineuse*** *obtenue représente entre 1 et 4% de la composition totale de l'enduit.*

RECETTE N°13 : ENDUIT – JUS D'ALOE VERA – BRESIL
- Retirer la pulpe de l'intérieur des feuilles, malaxer jusqu'à obtenir un liquide visqueux homogène.
- Diluer à l'eau pour utiliser le tout comme eau de gâchage.



Morceaux de feuilles d'aloe vera ; intérieur de la feuille coupée en deux ; extraction de la pulpe.[23]

Bilbiographie – aloe vera

Buson, M.A., 2009. Krafterra. Desenvolvimento e anàlise preliminar do desempenho técnico de componentes de terra com a incorporação de fibras de papel kraft provenientes de reciclagem de sacos de cimento para vedação certical.

Aranda, J., 2010. "Características del BTC ante diferentes concentraciones de mucílago de nopal y sábila agregadas al agua de mezclado". TURevista Digi.U@T Julio 2011. Año 5 Núm. 19. URL www.turevista.uat.edu.mx <consulté en 02/2012>

[22] Aranda, J., 2010. "Características del BTC ante diferentes concentraciones de mucílago de nopal y sábila agregadas al agua de mezclado". TURevista Digi.U@T Julio 2011. Año 5 Núm. 19. URL www.turevista.uat.edu.mx <consulté en 02/2012>

[23] Buson, M.A., 2009. Krafterra. Desenvolvimento e anàlise preliminar do desempenho técnico de componentes de terra com a incorporação de fibras de papel kraft provenientes de reciclagem de sacos de cimento para vedação certical. Universidade de Brasília. (thèse)

Algue

◈ Au Japon, il existe une très ancienne tradition d'enduit en terre, un savoir-faire unique pour lisser les enduits. Masako Isomura[6] rapporte l'évolution de ces techniques dans son mémoire. Elle évoque notamment l'utilisation de la colle de riz comme stabilisant de la terre. Cette tradition s'est peu à peu effacée au profit de l'utilisation de la colle d'algue. *Mélangée à la terre, la colle d'algue apporterait à l'enduit une meilleure ouvrabilité et une bonne résistance à l'érosion.*



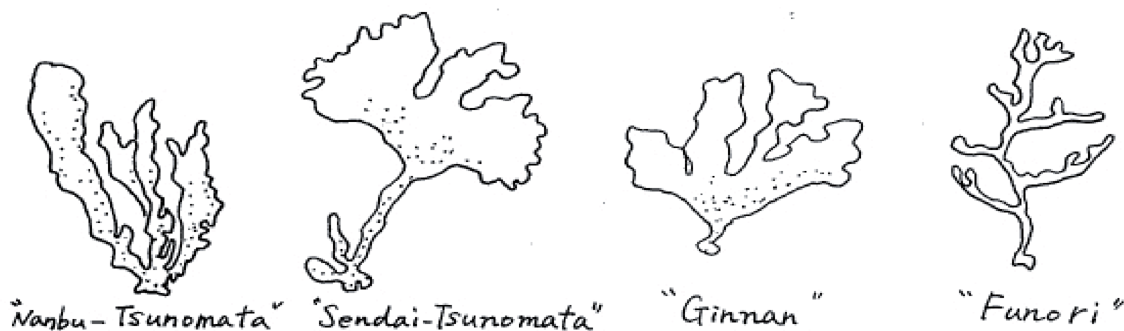


A gauche : algues brunes © A. Le Maguéresse/Ifremer. A droite : algues rouges © Wilfried Bay-Nouailhat

RECETTE N°14 : ENDUIT – COLLE D'ALGUE – JAPON
- Ajouter un seau d'eau à 1 kg d'algue séchée en poudre, laisser bouillir pendant une heure.
- Filtrer le liquide visqueux obtenu, laisser refroidir. Utiliser comme eau de gâchage.

[Mise en œuvre] Le refus de tamis peut être réutilisé. Additionné d'eau, il est de nouveau mis à chauffer. Il se forme alors une colle bien plus visqueuse que la première. Dans des proportions qui ne sont pas indiquées, de la terre de rizière tamisée à 1 mm mélangée à du sable très fin (1 mm) et de la paille de riz hachée finement (5 mm) sont malaxés puis humidifiés avec de l'eau. Après l'obtention d'un mélange homogène, la colle d'algue est ajoutée. L'enduit est ensuite appliqué à la truelle.

[Matériaux] *Selon Masako Isomura, différents types d'algues sont utilisés, notamment les algues « tsunomata » et « ginnan » qui ont des petites feuilles épaisses. Leur poudre, soluble dans l'eau bouillante, forme une solution très visqueuse. L'extraction de l'algue pendant le printemps donnerait de meilleures propriétés. Après deux ou trois ans de séchage, cette algue serait davantage soluble dans l'eau. Les algues « funori » sont réservées aux travaux de grande qualité. La solution que forment ces algues est plus transparente que la première.*



Dessins d'algues extraits du mémoire de Masako Isomura[6]

❖ Tom Rijven[8] évoque également l'utilisation d'algues bretonnes pour rendre résistants à l'eau certains enduits en terre. Ni la préparation des algues, ni le rôle qu'elles jouent en tant que stabilisant ne sont pourtant précisés. La seule information réside dans le fait que les algues trempent dans un seau d'eau.

[Molécules] D'autres extraits d'algues font leur apparition dans la littérature :
L'aginate[24] de sodium, additif alimentaire (E401), est un polysaccharide extrait d'algues brunes. Elle est utilisée dans l'alimentaire comme émulsifiant et gélifiant.



A gauche : poudre d'alginate, fourchettesetmolecules.files.wordpress.com/2012/01/alginate-de-sodium1.jpg.
A droite : perles d'alginate (gel) cuisine-passion.blogspot.fr/2007/11/perles-dalginates.html

L'agar-agar[25], gélifiant alimentaire (E406), est issu d'une algue rouge appartenant aux familles des Gelidiacées ou des Gracilariacées. Le liquide visqueux extrait à chaud de ces algues donne après purification, déshydratation et broyage la poudre d'agar-agar.



A gauche : poudre d'agar-agar, *www.les-recettes-d-hugo.com/blog/lire-article-452189-2267819-agar_agar.html*. Au centre et à droite : solution chaude d'agar-agar liquide et gel (après refroidissement) en forme de spaghetti © Aurélie Vissac/CRAterre-ENSAG

Bibliographie – algue

Achenza, M., Fenu, L., 2006. On Earth Stabilization with Natural Polymers for Earth Masonry Construction. Materials and Structures 39, 21–27.

Isomura, M., 1998. Le mur en terre japonais. Mémoire CEAA-Terre. CRAterre-ENSAG-EAG.

Rijven, T., 2009. Entre paille et terre : Edition bilingue français-anglais. Goutte de sable.
Algues bretonnes

[24] s. n., 1994. Earth makes waste materials useful. In: BASIN - News 7.
[25] Achard, P., 2008. Stabilisation organique de la terre comme matériau de construction. Rapport de PFE. INSA de Lyon.

AMIDON



De gauche à droite : épi de blé © Serge AGOMBART ; maïs, techno-science.net/illustration/Autres/Botanique/mais.jpg; riz © Hungry Mouse ; pommes de terre, www.plantes-et-jardins.com/ atalogue/catalogue4.asp?idvariation

[Molécules] Ce polysaccharide est la principale réserve nutritive du monde végétal ; il est emmagasiné dans les graines, les tubercules et les racines. Les grains de céréales en contiennent 40 à 90 % de leur poids sec et les tubercules comme la pomme de terre entre 65 et 85 %. Les grains d'amidon ont la particularité d'éclater lorsqu'ils sont en présence d'eau et chauffés à 70°C. Il se forme alors un empois, dispersion colloïdale plus ou moins visqueuse qui gélifie en refroidissant (phénomène qui provoque l'épaississement de la sauce béchamel).



Grains d'amidons (microscope optique), gonflant dans l'eau chaude, www.youtube.com/watch?v=L6vYxYE1jOg

Farine de blé

On retrouve dans des ouvrages récents, la recette de la colle de farine utilisée comme couche d'accroche de l'enduit, ou bien mélangée directement dans le corps d'enduit. Il s'agit de farine classique (pas de farine complète), non blanchie, contenant du gluten. En voici un exemple par Cedar Rose Guelberth et Dan Chiras[26] :



Mélange de farine et d'eau qui épaissit en chauffant © Aurélie Vissac/ CRAterre-ENSAG

RECETTE N°15 : ENDUIT – COLLE DE FARINE – CANADA

- Faire bouillir 3 L d'eau dans une grande casserole, au dessus d'un feu puissant.
- Remplir la moitié d'un seau de 10 L avec de l'eau froide, ajouter doucement de la farine jusqu'à obtenir une pâte blanche, fluide et un peu épaisse (type pâte à crêpe).
- Mélanger jusqu'à ce que les grumeaux disparaissent.
- Verser peu à peu (pour ne pas perdre l'ébullition) la pâte dans l'eau qui boue sans cesser de remuer : la pâte devient translucide au fur est à mesure qu'elle est mélangée à l'eau bouillante.
- Continuer de chauffer jusqu'à ce que la pâte ait la consistance d'une sauce épaisse.
- La retirer du feu, enlever les grumeaux.

---

[26] Guelberth, C.R., Chiras, D., 2002. The Natural Plaster Book: Earth, Lime, and Gypsum Plasters for Natural Homes. New Society Publishers.

[Mise en œuvre] Les auteurs de cette recette conseillent de verser la colle de farine d'un récipient à un autre en la faisant s'écouler sur une vitre en verre pour enlever facilement les grumeaux. La pâte se conserve un jour sans réfrigération et de une à deux semaines au frais.



Trois étapes de la préparation de la colle de farine : un mélange d'eau et de farine est versé doucement dans l'eau bouillante ; cette mixture épaissit sur le feu ; enfin, elle est diluée dans l'eau pour être plus fluide.
www.canousbotte.net/index.php/post/2011/04/29/Recette-de-la-colle-%C3%A0-farine-pour-enduit-terre-sur-mur-en-paille

Bibliographie – colle de farine

Fabriquer soi-même ses peintures et enduits, 2011. . URL http://www.bourgogne-nivernaise.com/Des-outils-pour-communiquer-et.html <consulté en 02/2012>

Guelberth, C.R., Chiras, D., 2002. The Natural Plaster Book: Earth, Lime, and Gypsum Plasters for Natural Homes. New Society Publishers.

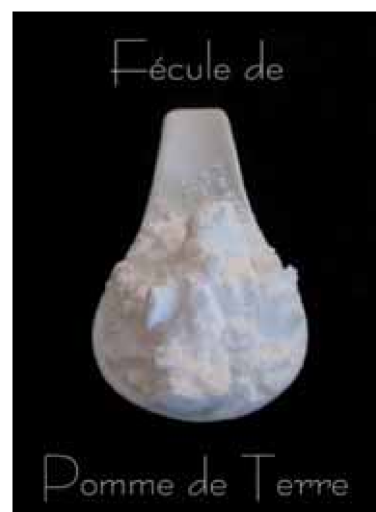
Minke, G., 2004. Das neue Lehmbau-Handbuch. Baustoffkunde. Konstruktionen. Lehmarchitektur, 6., verb. u. erw. A. ed. Ökobuch.
Enduit finition farine de seigle

Weismann, A., Bryce, K., 2008. Using Natural Finishes: Lime and Clay Based Plasters, Renders and Paints - A Step-by-step Guide, illustrated ed. Green Books.

Fécule de pomme de terre

◈ A partir de fécule, amidon **extrait des pommes de terre**, Bruno Gouttry[11] prépare une peinture qui se détrempe au contact de l'eau pour un support minéral, stable et légèrement poreux.

[Technique] La **détrempe** est une technique ancienne de peinture constituée de pigments, de liant et d'eau. Les liants peuvent être des polysaccharides (exemple de la gomme arabique) ou issus du collagène (comme la colle de peau). Cette peinture étant une solution aqueuse, elle est sensible à l'eau et s'utilise à l'intérieur.



Fécule de pomme de terre © Isabelle

Dans le cas d'emploi direct de pommes de terre, il faut en éplucher 1 kg, les faire cuire à la vapeur puis les écraser. La moitié de l'eau, comme pour la fécule, est également chauffée, sans qu'elle ne boue, avant d'être ajoutée à la purée.



Application de la détrempe à la pomme de terre © Bruno Gouttry



Préparation de la détrempe à la fécule de pomme de terre © Bruno Gouttry

RECETTE N°16 : PEINTURE – FECULE DE POMME DE TERRE – FRANCE

- Chauffer 4 L d'eau sans la faire bouillir (proportions pour 40 m² en une couche)
- Incorporer en pluie 500 g de fécule de pomme de terre, en remuant vigoureusement pour éviter la formation de grumeaux.
- Parallèlement, faire tremper dans 4 L d'eau la craie + les pigments (2 kg au total) en évitant les grumeaux.
- Réunir les deux préparations, battre l'ensemble, puis tamiser.

[Mise en œuvre] Cette **détrempe** ne se conserve pas. En quelques jours, la fécule pourrit. L'application doit être assez rapide avec une brosse large car la peinture sèche rapidement. Pour un résultat plus uniforme, une deuxième couche peut être appliquée, après 6 à 12 h de séchage de la première. La peinture à la fécule est relativement transparente.

Bibliographie – fécule de pomme de terre

Gouttry, B., 2010. Peintures et enduits bio : Conseils, recettes de fabrication et mise en oeuvre. Terre Vivante Editions.

Gouttry, B., 2011b. Ma peinture à la patate. Les 4 saisons du jardin bio 190, p.68–69.

Recettes de fabrication de peinture, 2012. . URL http://www.ideesmaison.com/Decorer/Les-murs/Peinture/Faire-soi-meme-ses-peintures-et-enduits-naturels-2-2.html <consulté en 02/2012>

Riz gluant

◈ Le **riz gluant** est une variété de riz à teneur élevée en amylopectine, une des composantes de l'amidon. *Associé à de la chaux, il est été utilisé comme excellent mortier*[27] *dans la Chine d'il y a plus de 1500 ans*. Masako Isomura[6] évoque la colle de riz, très employée dans les enduits en terre au Japon avant que la colle d'algue ne la remplace.



Riz gluant © iStock

[27] Mangin, L., 2010. "Le riz gluant fait le mur". In : Pour la Science – Actualité URL http://www.pourlascience.fr/ewb_pages/a/actualite-le-riz-gluant-fait-le-mur-25276.php. <consulté en 02/2012>



Racines de manioc, fr.wikipedia.org/wiki/Manioc

Résidus de distillation de manioc et de maïs fermentés

◈ Olivier Moles[28] a réalisé au Congo-Kinshasa un enduit en terre stabilisé aux résidus de distillation d'un alcool de maïs et de manioc.

RECETTE N°17 : ENDUIT – RESIDUS DE DISTILLATION DE MANIOC ET DE MAÏS FERMENTE – CONGO

- Préparer la farine de maïs :
  Mettre du maïs mûr dans l'eau ; laisser fermenter une semaine ; sécher et piler.
- Préparer le manioc frais (sinon utiliser de la farine de manioc)
  Eplucher du manioc mûr ; sécher sur une grille au dessus d'un feu
  (méthode de cuisson qui permet de le manger)
  Enlever la couche externe ; la mélanger à de l'eau.
  Faire bouillir jusqu'à l'obtention d'une pâte épaisse.
  Verser dans un fût, ajouter un peu d'eau ; malaxer ; laisser fermenter deux à trois jours.
- Mélanger un volume de farine de maïs pour quatre volumes de bouillie de manioc.
- Fermer hermétiquement ; laisser fermenter pendant sept à dix jours : le produit fermenté devient liquide.
- Distiller pour obtenir de l'alcool et récupérer le résidu de distillation.

[Mise en œuvre] On obtient 80 L de résidus pour 200 L distillés. C'est le résidu de la distillation, appelé *bitibi* qui sert à l'enduit. La terre amendée de ce résidu de distillation donnerait *un enduit très résistant aux intempéries qui, selon le témoin de cette recette, tiendrait jusqu'à deux décennies !*

Bibliographie – autres sources d'amidon

Mangin, L., 2010. "Le riz gluant fait le mur". In : Pour la Science – Actualité URL http://www.pourlascience.fr/ewb_pages/a/actualite-le-riz-gluant-fait-le-mur-25276.php. <consulté en 02/2012>

Moles, O. Recette du Congo : à base de maïs et manioc. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Venkatarama Reddy, B.V., 1985. "Partial stabilization of soils using organic binders". In : Proceedings of the ASTRA seminar. p. 55-57.

[28] Moles, O. Recette du Congo : à base de maïs et manioc. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

GOMMES NATURELLES

[Matériaux] Les gommes naturelles sont des substances amorphes, composées de polysaccharides. Excepté la gomme xanthane, toutes les gommes sont des exsudats produits par des plantes, ce qui les différencie des jus végétaux qui sont extraits de l'intérieur des plantes. Pour cicatriser leurs plaies, certains arbres produisent ces tissus pour se protéger de l'intrusion d'insectes, de champignons ou de micro-organismes qui se retrouvent alors englués.

Gomme arabique

La gomme arabique[29] est produite par des arbres de la famille des Fabacées, famille des acacias. Le *gommier blanc* (*Acacia Senegal*), très répandu de l'Afrique de l'Ouest à la mer Rouge au sud des régions désertiques, est le plus important d'entre eux ; il donne la gomme arabique officinale. Polysaccharide acide, la gomme arabique se dissout lentement mais facilement dans l'eau, jusqu'à un peu plus de 50%, formant des solutions visqueuses.



Exsudat d'acacia,
fr.wikipedia.org/ wiki/Gomme_arabique

◈ Diluée dans l'eau, elle est parfois mélangée à la terre *pour **rendre l'enduit plus souple** à l'application et plus résistant au retrait pendant le séchage.* Au Mali, malgré son prix, elle est quelquefois utilisée dans les enduits intérieurs. Pour la restauration de l'enduit de la mosquée de Djingarey Ber[30], *de la terre de Bourem, 20% de sable et 3% de gomme arabique ont été utilisés.*

◈ Selon Joseph M. Tibbets[31], *lorsqu'elle est ajoutée à une terre sableuse, la gomme arabique donne un **enduit intérieur de finition dure**, sans fissures et qui adhèrerait bien au mur. Cependant, elle n'améliorerait pas la résistance à l'érosion des enduits extérieurs, notamment à cause de sa **sensibilité à l'humidité**.*

Bibliographie – gomme arabique

Joffroy, T., Moriset, S., 1996. Chantiers pilotes de formation à la conservation des mosquées de Tombouctou. Rapport de mission. Tombouctou, Mali. Ed. ICCROM, CRAterre-ENSAG, UNESCO.

Tibbets, J.M., 1989. The earthbuilders' encyclopedia: the master alphabetical reference for adobe & rammed earth. Southwest Solaradobe School.

[29] Perego, F., 2005. Dictionnaire des matériaux du peintre. Ed. Belin.

[30] Joffroy, T., Moriset, S., 1996. Chantiers pilotes de formation à la conservation des mosquées de Tombouctou. Rapport de mission. Tombouctou, Mali. Ed. ICCROM, CRAterre-ENSAG, UNESCO.

[31] Tibbets, J.M., 1989. The earthbuilders' encyclopedia: the master alphabetical reference for adobe & rammed earth. Southwest Solaradobe School.

Gomme de guar

[Matériaux] La farine de guar[29], *Cyamopsis tetragonolobus*, arbre de la famille des Fabacées originaire de l'Inde, proche du caroubier, est extraite des graines. Son utilisation industrielle est très récente (années 1950). C'est un additif alimentaire (E412) utilisé comme **épaississant, stabilisant et émulsifiant**.

La gomme de guar entre dans la composition de certaines peintures actuellement vendues dans le commerce. Une étude[32] a été menée sur l'amélioration des propriétés mécaniques de la terre comme matériau de construction par l'ajout de gomme de guar. Cette dernière est additionnée à la terre jusqu'à hauteur de 0,1% en masse en vue de renforcer les propriétés mécaniques.

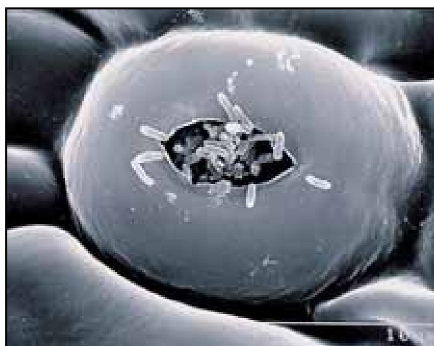


Cyamopsis tetragonolobus, fr.wikipedia.org/wiki/Cyamopsis_tetragonoloba

Gomme Xanthane

[Matériaux] Cette gomme est **produite par une bactérie** : Xanthomonas Campestris. C'est un polysaccharide ramifié soluble dans l'eau. C'est un **épaississant alimentaire** (E415), très stable de 0 à 80°C et de pH 2 à 10.

Cette bactérie est à l'origine de maladie de plantes alimentaires tels que le poivre, le citron, la tomate ou encore le riz. Elle provoque l'apparition de tâches brunes sur les feuilles ou les fruits, semblables à des brûlures.





A gauche : bactéries Xanthomonas sur une feuille de pamplemousse © J. Cubero.
A droite : une feuille de citron attaquée par ces bactéries ©Tim R. Gottwald

Utilisée dans certaines peintures commerciales (pour support minéral) en petites quantités, elle a été également utilisée dans les enduits comme l'évoquent Cedar Rose Guelberth et Dan Chiras[26] dans leur livre.

Bibliographie – gommes de guar et xanthane

Achard, P., 2008. Stabilisation organique de la terre comme matériau de construction. Rapport de PFE. INSA de Lyon.

Fiche technique Nature et Harmonie 2010. Liant pour glacis et patines incolores ou teinté. URL http://www.mbetoulouse.fr/pdf/NATURE_Liant_Glacis.pdf <consulté en 02/2012>

Gagnière, P. 2012. Amélioration et fiabilisation des propriétés mécaniques des bétons d'argiles par ajout de gomme de guar. Rapport de PFE. INSA de Lyon. Programme de recherche C2D2-BAE.

Guelberth, C.R., Chiras, D., 2002. The Natural Plaster Book: Earth, Lime, and Gypsum Plasters for Natural Homes. New Society Publishers.

[32] Gagnière, P. 2012. Amélioration et fiabilisation des propriétés mécaniques des bétons d'argiles par ajout de gomme de guar. Rapport de PFE. INSA de Lyon. Programme de recherche C2D2-BAE.

LIPIDES

[Molécules] Les lipides constituent la matière grasse des être vivants. Ce sont des **molécules hydrophobes**, insolubles dans l'eau, en raison de la présence de longues chaînes hydrocarbonnées d'acides gras ou de dérivés. Les huiles sont liquides à température ambiante, les cires quant à elles sont solides, enfin les graisses ont une consistance intermédiaire.

HUILES ET GRAISSES

[Matériaux] Les huiles végétales sont extraites des graines, excepté l'huile d'olive qui, elle, est extraite de la pulpe du fruit.

Huile de lin

[Matériaux] Cette huile est extraite des graines de lin (*Linum usitatissimum*) ; elle fonce en s'oxydant à l'air.



Graines de lin © Tim Pohl

◈ *Selon la fiche technique M1.D5.i2 des recettes d'enduit du projet ECVET Aquis.Terre*[33]*, l'huile de lin qui s'utilise dans les couches d'enduits les plus exposées, permettrait de **renforcer la résistance à l'eau et la dureté de l'enduit** :*

RECETTE N°18 : ENDUIT DE FINITION – HUILE DE LIN – FRANCE
- D'abord gâcher l'enduit à l'eau.
- Puis, ajouter une cuillère à soupe de lin pour 5 L d'enduit.

La quantité d'huile de lin peut aller jusqu'à 1% par volume. Il faut veiller à bien gâcher d'abord à l'eau, car l'huile enroberait les grains et empêcherait l'eau de les lier. Elle s'utilise également en imprégnation, appliquée au chiffon ou au pinceau, de préférence diluée. Le changement de couleur est important ; appliquée sur de grandes surfaces, l'effet est irrégulier. Cette recette utilise de l'huile crue de première pression à froid.

◈ Un revêtement extérieur à l'huile de lin diluée par 5 dans un solvant (type essence) a été expérimenté à Fort Selden[34], *sans grands résultats d'après Anne Oliver.*

◈ L'huile de lin s'utilise également sur les sols en terre en couche d'imprégnation, seule ou mélangée à du savon noir, de la chaux, du sable et du talc



Pose de la couche de finition de la couche de finition à base de chaux, huile de lin, sable très fin, talc, savon noir et oxyde de fer, http://rouletabosse.over-blog.fr/article-un-sol-en-terre-crue-57613966.html

[33] FAL.ev, 2005. M1-D5-i2 in : CD «les enduits en terre». Projet Européen Leonardo da Vinci
[34] Oliver, A., 2000. Adobe test wall project. Phase 1 : Final report. Ed. Getty Conservation Institute.

❖ Tom Rijven[8] utilise une émulsion **d'huile de lin et de jaune d'œuf** pour **rendre résistants à l'eau de pluie les enduits extérieurs** les plus exposés :

RECETTE N°19 : ENDUIT DE FINITION – HUILE DE LIN, OEUF – FRANCE
- Mélanger 5 jaunes d'œufs avec 0,5 L d'huile de lin (proportions pour un volume final de 30 L d'enduit).
- Gâcher l'enduit à l'eau ; mélanger cette « mayonnaise » dans la masse.

Bilbiographie – huile de lin

Béton de terre | Recette dalle en terre [WWW Document], 2012. . URL http://www.systemed.fr/forum-bricolage/b-t-111-n-terre-t39726.html

Fabriquer soi-même ses peintures et enduits, 2011. . URL http://www.bourgogne-nivernaise.com/Des-outils-pour-communiquer-et.html <consulté en 02/2012>

FAL.ev, 2005. M1-D5-i2 in : CD «les enduits en terre». Projet Européen Leonardo da Vinci
Recette huile de lin. Fiche M1.i2.D5

Recettes de fabrication de peinture, 2012. . URL http://www.ideesmaison.com/Decorer/Les-murs/Peinture/Faire-soi-meme-ses-peintures-et-enduits-naturels-2-2.html <consulté en 02/2012>

Rijven, T., 2009. Entre paille et terre : Edition bilingue français-anglais. Goutte de sable.
« mayonnaise » huile de lin et jaune d'œuf

Taylor, M.R., 1986. Fort Selden test wall status report. New Mexico State Monuments.
Huile de lin diluée

Un sol en terre crue, 2010. URL http://rouletabosse.over-blog.fr/article-un-sol-en-terre-crue-57613966.html <consulté en 06/2012>

Weismann, A., Bryce, K., 2008. Using Natural Finishes: Lime and Clay Based Plasters, Renders and Paints - A Step-by-step Guide, illustrated ed. Green Books.
Huile de lin p. 162

Beurre de karité

[Matériaux] Le beurre de karité est une graisse végétale issue des fruits du karité (*Vitellaria Paradoxa),* arbre des savanes soudaniennes à guinéennes.
Comestible, utilisé dans la cuisine traditionnelle, il entre également dans la composition de nombreux produits cosmétiques.





A gauche : l'arbre à karité, fr.wikipedia.org/wiki/Karit%C3%A9.
Au centre et à droite : beurre de karité fondant avec la chaleur © Laetitia Fontaine/CRAterre-ENSAG

◈ Le **beurre de karité** est parfois utilisé dans la **couche de finition** des enduits, comme par exemple lors du recrépissage annuel de certaines maisons à Djenné[35], au Mali. La préparation de l'enduit est très proche de celle du *banco pourri* (cf. recette n°5) effectué pour la Grande Mosquée de Mopti.

RECETTE N°20 : ENDUIT DE FINITION – BEURRE DE KARITE – DJENNE, MALI
- Faire tremper 20 charrettes de banco dans de l'eau (une charrette représente entre 300 et 500 L).
- Ajouter 10 sacs de balle de riz (sacs de 100 L) ; malaxer.
- Laisser macérer plusieurs semaines jusqu'au pourrissement.
- Le jour du crépissage, faire fondre 45 kg de beurre de karité en le mélangeant.
- Mélanger le beurre de karité fondu au *banco pourri* ; appliquer à la main




Préparation d'un enduit à base de terre rouge et de beurre de karité fondu, Ségou, Mali © Laetitia Fontaine/CRAterre-ENSAG

[35] Scherrer, O., 2006. Informations recueillies lors d'un séjour au Mali. URL http://www.djenne-patrimoine.asso.fr/ racine/dp21.htm.

La méthode d'obtention du beurre de karité[4] est décrite en images :
(extraits du compte rendu final des travaux de restauration de la grande mosquée de Mopti)

Préparation du beurre de karité par l'Union Locale des Productrices de Karité, Dioïla, Mali Les fruits de karité sont récoltés et mis en tas pendant deux à cinq jours.		
Le nettoyage des fruits consiste à enlever la pulpe du fruit pour y dégager la noix de karité.	Les noix sont ébouillantées pour enlever le latex contenu dans l'amande, puis séchées au soleil pendant une semaine.	Les noix sont concassées pour dégager les amandes qui sont ensuite triées, lavées et séchées au soleil pendant deux heures.
Les amandes sont broyées au mortier puis moulues manuellement (ou au moulin) afin d'obtenir une pâte brune.	La pâte est malaxée jusqu'à l'obtention d'une émulsion de corps gras.	L'émulsion récoltée est alors lavée à l'eau propre cinq à sept fois.
L'émulsion propre est bouillie pendant une heure environ pour la déshydrater et obtenir l'huile de karité.	L'huile de karité est versée dans une bassine pour la laisser refroidir et la filtrer .	L'huile filtrée se solidifie, refroidissant complètement pour donner un beurre de karité homogène et blanc.

◈ A Ségou, au Mali, Olivier Moles[36] témoigne d'une recette de couche de finition, très similaire, utilisant le **beurre de karité fondu** mélangé à de la terre rouge.

RECETTE N°21 : ENDUIT DE FINITION – BEURRE DE KARITE – SEGOU, MALI
- Tamiser 60 L de terre rouge (Bojobleuv) à 1 mm ; humidifier à l'état plastique.
- Faire fondre 5 à 6 L de beurre de karité.
- Mélanger ; ajouter de l'eau pour ajuster la consistance.

◈ D'autres recettes existent suivant les régions et les terres disponibles. Généralement le beurre de karité fondu est uniquement ajouté à la terre de la couche de finition, on en trouve rarement dans le corps d'enduit.

[Matériaux] Très probablement pour des raisons économiques, certaines recettes ne mentionnent pas l'utilisation du beurre de karité en tant que tel, mais celle des **résidus**[37] ou de l'eau issus de son procédé de fabrication. L'**eau de karité**[5] peut être utilisée comme **eau de gâchage**.

Bilbiographie – beurre de karité

Aga Khan Trust for Culture (AKTC), Ministère de la Culture du Mali, 2007. Grande Mosquée de Mopti. Ed. AKTC

Chamodot, M., Cloquet, B. Recettes du Mali. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Bouaré, N., 1983. "Raw earth techniques (banco) used in Mali". In : Adobe international symposium and training workshop on the conservation of adobe. Proceedings of the international symposium. Lima-Cusco Peru. Final report and majors papers, p. 117-120.

Lefèbvre, M**. Recette du** Burkina Faso **: à base de** racine gluante, karité, bouse**. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.**

Eau de karité

Merschmeyer, G., 1991. Recipes for the making of wall paint, wall plaster, non-cement concrete.

Résidus de karité

Moles, O., 2007. Principales pathologies (en particulier sur les enduits extérieurs) et suggestions d'améliorations.

Moles, O. Recettes du Mali à base de cosses de riz, et de karité. In **: Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.**

Scherrer, O., 2006. Informations recueillies lors d'un séjour au Mali. URL http://www.djenne-patrimoine.asso.fr/racine/dp21.htm.

Schreckenbach, H., Abankwa, J.G.K., 1983. Construction technology for a tropical developing country. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit for the Dept. of Architecture, University of Science and Technology, Kumasi, Ghana.

[36] Moles, O. Recettes du Mali à base de cosses de riz, et de karité. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

[37] Chamodot, M., Cloquet, B. Recettes du Mali. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Huile de kapok

[Matériaux] Le kapokier ou fromager, *Ceiba Guineensis*, fait partie de la famille des Malvacées. C'est un arbre géant des zones tropicales, originaire d'Amérique du Sud, d'Amérique Centrale, implanté en Afrique de l'Ouest. Ses fruits sont des cabosses qui renferment des graines.



Fruits du kapokier, http://jardin-de-ville.over-blog.com/article-1-en-foret-tropicale-humide-a-paris-61314980.html



Kapokier, Sénégal, www.c3ed.ird.sn/biodiversite/spip.php?article68

Pour rendre les maisons en terre moins vulnérables aux intempéries, Foli Ephoevi-Ga[38] a mené une recherche sur la stabilisation des adobes à l'huile de kapok au Togo.

L'huile de kapok, pourtant comestible, n'est que très peu utilisée au Togo. Elle s'obtient après **torréfaction des graines**.

RECETTE N°22 : ENDUIT – HUILE DE KAPOK – TOGO

- Obtention de l'huile de kapok :

  Moudre les graines de kapok pour obtenir une poudre fine.

  Délayer 10 kg de cette poudre dans 20 à 25 L d'eau ; faire bouillir pendant au moins 6 h (ajouter de l'eau pour compenser une trop forte évaporation) ; laisser reposer une nuit.

  La bouillie se sépare en trois phases : de larges gouttes d'huile à la surface, une émulsion eau - huile en dessous et un dépôt d'amandes et de téguments formant une boue noirâtre au fond du récipient. Récupérer l'émulsion.

  Mettre à bouillir cette émulsion jusqu'à évaporation de l'eau. Collecter l'huile après filtration.

- Préparation de l'enduit :

  Mélanger de la terre de Kouloumi avec du sable et 2% en poids d'huile de kapok.

  Ajouter l'eau de gâchage.

[Mise en œuvre] Après application de l'enduit, ce dernier reçoit deux couches d'huile supplémentaires, pour s'assurer qu'elle imprègne bien le mur. *Selon Foli Ephoevi-Ga, l'issue des tests de résistance à l'eau serait favorable à l'enduit à l'huile de kapok.*

[38] Ephoevi-Ga, F., 1978. La protection des murs en banco. In : Bulletin d'information n°9. Ed. CCL, Ministère des Travaux Publics, Togo. p. 44-57.

Huile de poisson



Juste avant la saison des pluies, un enduit de protection est appliqué sur les cases obus des Mousgoums[2]. *Il est fait à partir de terre fine et de bouse de vache. Lorsque les parois sont vraiment dégradées, de l'huile* ***de poisson*** *(capitaine ou silure) est ajoutée dans la préparation de l'enduit.*
Ce **liant d'origine animal** est obtenu soit en versant de l'eau bouillante sur des poissons qui macèrent ensuite quelques jours, soit par extraction à la vapeur.

Poissons et huile de poisson, http://www.info-alzheimer.net/l%E2%80%99huile-de-poisson-a-un-impact-sur-le-fonctionnement-cognitif.html

Huile de raisins sauvages

Du pays Dogon, au Mali, Mathile Chamodot et Basile Cloquet[37] ont rapporté la recette suivante : pour la réalisation d'un enduit extérieur, de la terre de mare (naturellement sableuse) est mélangée à de l'eau et à de **l'huile issue des résidus de la production du jus de raisin** (1 seau d'huile de raisin, *réputée anti-termite*, pour 2 brouettes de terre). On laisse pourrir deux jours, on mélange bien, on mouille de nouveau si besoin.

D'autres huiles sont évoquées succinctement dans certains livres, rapports ou autres supports : l'huile de coco, l'huile issues des résidus de pressage d'olives, l'huile de kaki, etc.

Graisses animales

[Technique] Les graisses animales sont préparées en chauffant les tissus adipeux à 70-80°C avec de l'eau parfois salée. Après filtration, la graisse surnageante subie une étape de purification par de l'eau acide ou alcaline.

Deng Qisheng[39] mentionne l'utilisation de ce type de graisses dans l'architecture de la Chine ancienne sans plus de détails.

Bilbiographie –huiles et graisses (sauf huile de lin et beurre de karité)

Chamodot, M., Cloquet, B. Recettes du Mali. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

Huile de raisins sauvages

Ephoevi-Ga, F., 1978. La protection des murs en banco. In : Bulletin d'information n°9. Ed. CCL, Ministère des Travaux Publics, Togo. p. 44-57.

Huile de kapok

Qisheng, D., 1985. Traditional measures of moistureproof in raw soil architecture in China. In : Architectural Society of China, Beijing, pp. 64–68

Graisses animales

Mohaman, H., Eloundou, L., 1996. La case obus, témoignage d'une intelligence constructive. Ed. ENSAG, L'Anonyme Distingué.

Huile de poisson

[39] Qisheng, D., 1985. Traditional measures of moistureproof in raw soil architecture in China. In : Architectural Society of China, Beijing, pp. 64–68.

CIRES

[Matériaux] Les cires « vraies », cires naturelles d'origine animale ou végétale, appartiennent à la classe des lipides. Solides et doux au toucher, ces matériaux sont insolubles dans l'eau, même bouillante (ils se dissolvent dans les essences ou les huiles végétales à chaud).

Cire de carnauba

[Matériaux] La cire de carnauba est exsudée par les feuilles d'un palmier sud-américain, *Copernicia Cerifera*[33]. Elle se présente sous la forme de paillettes opaques blanc-jaunâtre ; cassante, de structure très fine. Elle fond aux alentours de 85°C. Le point de fusion est relié au taux de pureté. Plus le taux de cire est élevé, plus cette température est basse.



Cire de carnauba, www.mon-droguiste.com/boutique/images_produits/cire_carnauba_zoom-z.jpg

[Technique] Pour utiliser la cire à l'état liquide à température ambiante, on peut préparer une **émulsion** avec une solution alcaline. Un mélange d'eau et d'ammoniaque permet d'obtenir une cire émulsifiée qui se présente comme un lait de particules solides qui ne coalescent pas.

◈ Anne Lemarquis[40] a expérimenté plusieurs ajouts et recettes pour la réalisation de sols en terre crue. Elle utilise, comme **traitement de finition d'une dalle en terre**, une émulsion de cire de carnauba sur un échantillon et du savon noir sur un autre. *D'après ce mémoire, ce traitement de surface semblerait apporter au sol une bonne résistance.*

RECETTE N°23 : SOL, TRAITEMENT DE SURFACE – CIRE DE CARNAUBA – FRANCE
- Après 18 jours de séchage de la dalle en terre, passer au pinceau une émulsion de cire de carnauba en deux passes à 3 jours d'intervalle.

◈ Sylvie Wheeler utilise pour le traitement des sols en terre, différentes huiles et cires naturelles. Plus précisément, il s'agit de produits commercialisés chez *Nature et Harmonie* :

- *l'imprégnation aux plantes*, à base, entre autres, d'huile de lin cuite et d'huiles essentielles
- *l'huile dure brillante*, mélange d'huiles (lin, bois de chine, ricin, etc.)
- *la cire durcissante,* mélange d'huiles végétales et de cire de carnauba.

RECETTE N°24 : SOL, TRAITEMENT DE SURFACE – HUILES ET CIRES – FRANCE
- Appliquer l'imprégnation aux plantes jusqu'à saturation ; laisser sécher pendant 24h.
- Passer une couche d'huile dure ; laisser sécher pendant 24 h.
- Appliquer la cire durcissante.

Selon les fabricants de ces produits, il faut attendre une quinzaine de jours avant que ce traitement de surface n'atteigne toute sa dureté.

[40] Lemarquis, A., 2008. Etude sur les sols intérieurs en terre crue. Mémoire de DSA-Terre. Ed. CRAterre-ENSAG.

Cire d'abeille

La cire d'abeille est très probablement utilisée dans le traitement de surface des sols en terre de la même façon que la cire de carnauba. Cependant, les sources d'informations consultées sont assez réduites et ne permettent pas de rédiger une recette précise.



Traitement de surface du sol : mélange de cire d'abeille et de cire de carnauba, brindibule.blogspot.fr/ 2011/01/dalle-en-terre-couche-de-finition.html



Dernière couche sur un sol en terre : mélange de cire d'abeille, essence de térébenthine, huile de lin, savon noir et pigments, http://rouletabosse.over-blog.fr/article-un-sol-en-terre-crue-57613966.html

Bibliographie – cires

Lemarquis, A., 2008. Etude sur les sols intérieurs en terre crue. Mémoire de DSA-Terre. Ed. CRAterre-ENSAG.

Fiches techniques Nature et Harmonie 2010. Liant pour glacis, huile dure, cire durcissante et imprégnation au plantes consultable : URL http://www.natureetharmonie.fr/index.php?act=fmp&id=5 <consulté en 06/2012>

Sengupta, R., 1968. The use of Dammar as a waterproofing medium at Bayiman. The Indo-Asian culture XVII.

PROTEINES

[Molécules] Les protéines sont des macromolécules du vivant, composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés. Les protéines comportent **une partie hydrophobe** (non soluble dans l'eau) **ainsi qu'une partie hydrophile** (soluble dans l'eau) : elles sont dites **amphiphiles**, ce qui en fait de très bons tensioactifs.
Il existe deux grandes classes de protéines : celles dites globulaires et les protéines fibreuses.

PROTEINES GLOBULAIRES

[Molécules] La plupart du temps solubles dans l'eau, les protéines globulaires jouent plusieurs rôles au sein de l'organisme. Elles peuvent assurer la catalyse de certaines réactions (enzymes), faire circuler des informations (hormones) pour réguler d'autres fonctions, transporter d'autres molécules à travers des membranes (hémoglobine) ou encore stocker des acides aminés.

Caséine

C'est une protéine extraite du lait par différents procédés. Il s'agit d'un émulsifiant qui donne des solutions (du type huile dans l'eau) très stables. La colle de caséine est connue depuis longtemps pour **coller le bois**. Lors de la Première Guerre Mondiale et jusqu'en 1939 (arrêt pour cause de pénurie), la caséine est employée pour assembler les carcasses des avions.



A gauche : lait, http://www.pampillebarbichette.com/lait-chevre/.
A droite : Micelles de caséines vues au microscope, http://www.sciencephoto.com/media/7240/enlarge.

◈ Gisèle Taxil[41] utilise la caséine pour protéger les murs en pisé par un badigeon à base de **fromage blanc à 0% de matières grasses**.

RECETTE N°25 : BADIGEON – FROMAGE BLANC, AMMONIAC – FRANCE
- Mélanger 1 L de fromage blanc 0% de matières grasses et un petit verre à digestif d'ammoniac.
- Laisser reposer une nuit entière ; le lendemain, on obtient un **liquide translucide**.
- Ajouter à cette préparation le même volume d'eau ; des pigments et/ou des argiles peuvent être additionnés.

[41] Taxil, G. Recette de France à base de colle de caséine. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.

[Mise en œuvre] Cette peinture s'utilise dans les deux ou trois jours, avant qu'elle ne dégage une odeur très forte. Elle s'applique à la brosse ; contrairement à une détrempe, elle ne peut pas être délavée, ***la prise est irréversible.***

Sylvie Wheeler utilise une variante de cette recette. Elle remplace la totalité de l'ammoniac par 1 cuillère à soupe de chaux grasse ou de bicarbonate alimentaire pour 250 g de fromage blanc 0%.

- Bruno Gouttry[11] fabrique une colle similaire à base de **caséine en poudre**, de **carbonate d'ammonium**, de craie et d'eau.

RECETTE N°26 : BADIGEON – CASEINE, CARBONATE D'AMMONIUM – FRANCE

- Laisser gonfler, pendant 2 h, 360 g de caséine et une quantité de carbonate d'ammonium égale à la moitié du volume de caséine, le tout dans 2 L d'eau.
- Parallèlement, laisser gonfler 5 kg de craie additionnée éventuellement de pigments, dans 2,5 L d'eau.
- Une fois la caséine gonflée d'eau, mélanger les deux préparations.
- Laisser reposer encore 30 minutes.

Les photos suivantes illustrent différents exemples d'utilisation de la caséine. La recette exacte de cet enduit, de même que celle de la peinture de la porte, n'est pas connue.



La chapelle de la Réconciliation, Berlin, Martin Rauch
A gauche : enduit de terre blanche à la caséine ; à droite : porte en bois recouverte d'une peinture noire à base d'argile et de caséine.
© Grégoire Paccoud/CRAterre-ENSAG

❖ Une autre variante[42] de la colle de caséine utilise de la **poudre de borax** (les quantités précisées sont pour environ 10 L de peinture couvrant entre 80 m² et 100 m²) :

RECETTE N°27 : BADIGEON – CASEINE, BORAX – FRANCE

- Dans un petit seau ou une casserole, verser 2 L d'eau ; mélanger avec un fouet 300 g de caséine afin de bien dissoudre les éventuels grumeaux.
- Ajouter, en pluie, 80 g de poudre de borax en agitant vigoureusement avec la spatule ; le mélange s'épaissit et devient translucide.
- Laisser reposer pendant 2 h.
- Pendant ce temps verser 2,5 L d'eau dans un grand seau avec 6 kg de craie en poudre et mélanger (utilisez un mélangeur à peinture monté sur une perceuse), le mélange sera très épais ; ne pas ajouter d'eau.
- Mélanger les deux préparations.
- Ajouter les pigments préalablement mouillés à l'eau et mélanger pour obtenir une couleur bien homogène (pour obtenir des couleurs plus soutenues, diminuer la dose de craie).
- Laisser reposer 30 minutes.
- Le mélange est prêt : appliquer une ou deux couches au pinceau large ou au rouleau.

Bibliographie – caséine

Bosse-Platière, A., 2012. "Faites votre peinture à la caséine". URL http://www.terrevivante.org/222-faites-votre-peinture-a-la-caseine.htm <consulté en 02/2012>
Colle de caséine en poudre + borax

Fabriquer soi-même ses peintures et enduits, 2011. . URL http://www.bourgogne-nivernaise.com/Des-outils-pour-communiquer-et.html <consulté en 02/2012>

FAL.ev, 2005. M1-D5-i2 in : CD «les enduits en terre». Projet Européen Leonardo da Vinci
Plusieurs variantes de la recette de la colle de caséine

Gouttry, B., 2010. Peintures et enduits bio : Conseils, recettes de fabrication et mise en oeuvre. Terre Vivante Editions.
p. 46-47

La maison durable: Enduit terre, une recette de Gernot Minke, 2012. URL http://www.lamaisondurable.com/2008/11/enduit-terre-une-recette-de-gernor-minkel.html <consulté en 02/2012>

Pacocha, M., 2006. Le binôme terre/caséine. Performances de la caséine en comparaison aux liants traditionnels : chaux et ciment. Rapport de TFE. ENTPE.

Recettes de fabrication de peinture, 2012. . URL http://www.ideesmaison.com/Decorer/Les-murs/Peinture/Faire-soi-meme-ses-peintures-et-enduits-naturels-2-2.html <consulté en 02/2012>

Taxil, G. Recette de France à base de colle de caséine. In : Fontaine, L., Anger, R., 2007. Série de questionnaires sur la stabilisation traditionnelle. NP.
Fromage blanc et ammoniac

[42] Bosse-Platière, A., 2012. "Faites votre peinture à la caséine". URL http://www.terrevivante.org/222-faites-votre-peinture-a-la-caseine.htm <consulté en 02/2012>

Albumine

[Molécules] Le **blanc d'œuf** et le jaune ont des compositions bien différentes. Mise à part l'eau, le blanc d'œuf est essentiellement composé de protéines, dont l'albumine. Le jaune d'œuf, quant à lui est divisé en deux : la partie grasse et la partie aqueuse. La première contient essentiellement des lipides, la deuxième de l'eau et quelques protéines, différentes de celles du blanc d'œuf.



Œufs, sante-medecine.Commentcamarche.net/



Gouttes d'eau sur un enduit de terre rouge de Royan avec du blanc d'œuf
© Aurélie Vissac/CRAterre-ENSAG

◈ Le **blanc** a longtemps été utilisé en peinture comme **vernis**. Selon les fiches recettes d'enduit du projet ECVET Aquis.Terre[32], *un blanc d'œuf pour 5 L d'enduit permettrait de* ***réduire la fissuration****.* De plus, on peut lire que **le blanc d'œuf jouerait le rôle de lubrifiant entre les feuillets d'argile et économiserait l'eau de gâchage*. Ainsi la terre présenterait moins de retrait au séchage. Combiné à la bouse de vache, les fibres de celle-ci seraient particulièrement favorables dans les enduits car le blanc d'oeuf s'opposerait à la moisissure lors du séchage. Il augmente la résistance aux intempéries et diminue le retrait.* **S'il est vrai que dans la pratique le blanc d'œuf apporte des modifications à la terre, cette tentative d'explication du comportement du blanc d'œuf à l'échelle des argiles (phrase entre * *) est incorrecte : le blanc d'œuf ne disperse pas les argiles !**

◈ Le **sang :**

[Molécules] Le sang contient de l'albumine (plasma) et de l'hémoglobine (globules rouges) parmi d'autres composés. L'hémoglobine est responsable du transport de l'oxygène, tandis que l'albumine est présente pour le maintien de la pression osmotique.

Plusieurs auteurs (cf. partie bibliographie) rapportent l'utilisation du sang dans la construction en terre et son effet protecteur. *Erhard M. Winkler*[43] *affirme qu'un* ***badigeon*** *de sang appliqué sur un mur d'adobes améliorerait grandement sa* ***durabilité****.*

Bilbiographie – albumine

Béton de terre | Recette dalle en terre, 2012. . URL http://www.systemed.fr/forum-bricolage/b-t-111-n-terre-t39726.html <consulté en 02/2012>

FAL.ev, 2005. M1-D5-i2 in : CD «les enduits en terre». Projet Européen Leonardo da Vinci
Blancs d'oeuf

Rijven, T., 2009. Entre paille et terre : Edition bilingue français-anglais. Ed. Goutte de sable.
Utilise les blancs et les jaunes d'œufs séparément

Winkler, E.M., 1956b. The effect of blood on clays. Soil Science 82, 157.
sang

[43] Winkler, E.M., 1956. "The effect of blood on clays". In : Soil Science 82, p. 157-164.

PROTEINES FIBREUSES

[Molécules] Les protéines fibreuses sont de longues chaînes d'acides aminés en forme de filaments. Pratiquement insolubles dans l'eau, elles ont un rôle de structure. Parmi elles, la kératine (que l'on retrouve dans les tissus protecteurs : épiderme, poils, ongles, plumes, etc.) les collagènes (matrice extracellulaire, protéines les plus abondantes dans le corps humain), les fibroïnes (soie, cocon, toile d'araignée), etc.

Collagène

[Matériaux] Du grec ancien *kolla*, colle et *gennan*, engendrer, le collagène est très présent chez les mammifères, notamment dans les os, les cartilages et la peau. C'est la matière première de la **gélatine** et **des colles d'origine animale**. Les colles d'os, dérivées du collagène, sont utilisées par l'homme depuis plusieurs millénaires, par exemple, pour assembler des pièces de bois ou lier des pigments. Tous ces produits ont la capacité de gonfler dans l'eau froide sans se dissoudre. L'augmentation de la température entraîne leur dissolution. Une gélatine est capable d'absorber environ 10 fois son poids d'eau.

◈ Bruno Gouttry[11] se sert de la **colle de peau** comme base d'une peinture qu'il applique sur un enduit en terre intérieur. Cette détrempe, peinture sensible à l'eau, peut se recouvrir d'une cire dans les endroits soumis aux frottements. Les proportions indiquées correspondent à la quantité couvrant 10 m² en une seule couche.



A gauche : colle de peau en paillettes, **www.mon-droguiste.com/colle-de-peau-de-lapin**.
A centre et à droite : étapes de préparation et d'application de la peinture © Bruno Gouttry

RECETTE N°28 : PEINTURE – COLLE DE PEAU – FRANCE
- Dissoudre 100 g de colle de peau dans 1 L d'eau froide ; attendre un petit moment avant de remuer.
- Laisser reposer pendant plusieurs heures.
- Saupoudrer 300 à 400 g de Blanc d'Espagne (craie) dans 0,5 L d'eau sans remuer ; laisser reposer.
- Faire chauffer la colle au bain marie sans la faire bouillir.
- Mélanger la colle encore chaude au Blanc d'Espagne (après avoir éliminé l'eau claire au-dessus) en remuant constamment.
- filtrer l'ensemble avant de l'utiliser, maintenir tiède en bain marie.

[Mise en œuvre] Selon Bruno Gouttry, *il faut, en moyenne, trois à quatre fois plus de pigments que de colle. Lorsque le mélange est homogène, on peut ajouter les pigments préparés eux aussi dans l'eau. La colle étant très claire, l'ajout de pigments permet de mieux voir le travail déjà effectué. L'application en une seule couche est conseillée. Une deuxième couche à tendance à détremper la première. Si la peinture refroidit avant d'être appliquée, il faut la remuer régulièrement pour éviter qu'elle ne gélifie.*

Bilbiographie – protéines fibreuses

Gouttry, B., 2011a. La détrempe ou peinture à la colle. Les 4 saisons du jardin bio 186, p.66–67.
Colle de peau (collagène)

Colles animales, 2012. . URL http://www.meublepeint.com/colles_animales.htm <consulté en 02/2012>
Informations sur les colles animales et leur utilisation en peinture

Minke, G., 2004. Das neue Lehmbau-Handbuch. Baustoffkunde. Lehmarchitektur, 6., verb. u. erw. A. ed. Ökobuch.
Utilise des cheveux dans le corps d'enduit

N.B. : La kératine est une protéine fibreuse qui constitue les poils et les plumes, les ongles, les sabots, les cornes, etc. La kératine est insensible à l'eau ainsi qu'aux solutions saline, alcaline ou acide à température ambiante. Mais, elle est altérée par les bases fortes surtout à chaud. Il y a donc peu de chance que cette protéine d'origine animale se décompose rapidement dans la terre en général – il existe des insectes, comme les mites, dits kératophages qui sont capables de digérer la kératine. Ces fibres animales (surtout les poils et les cheveux) jouent plus probablement un rôle d'armature, augmentant la résistance à la fissuration du matériau terre.

En résumé, Les poils, fourrures, cheveux et autres fibres animales n'ont pas d'interaction directe avec les argiles. Ces stabilisants jouent un rôle sensiblement identique à celui de la paille sèche.

AUTRES MOLECULES

TANINS

Les tanins forment un groupe de molécules très répandues dans le règne végétal. On les trouve en quantités importantes chez les arbres, notamment dans l'écorce de chêne ou d'acacia, mais aussi dans beaucoup d'autres végétaux, que ce soit dans les feuilles (thé), les fruits (peau des raisins), les racines, etc.
La source la plus riche est la noix de galle ; il s'agit d'une excroissance tumorale produite sur les tiges ou les feuilles des végétaux suite aux piqûres d'animaux parasites. Les noix de galle ont été historiquement utilisées dans le tannage des cuirs ou pour fabriquer de l'encre.



Noix de galles, www.couleurgarance.com

[Molécules] Les tanins sont solubles dans l'eau, ils sont composés de polyphénols de structure plus ou moins complexe suivant leur masse moléculaire.

Les tanins des vins. On dit d'un vin qu'il est tannique lorsqu'il procure une sensation d'assèchement dans la bouche. Le vin contient des tanins apportés par la peau des raisins ou les rafles (partie boisée de la grappe) ainsi que par le contact prolongé avec le bois, lors de l'élevage en fûts de chêne. Ces polyphénols sont à l'origine de cette sensation de sécheresse dans la cavité buccale : l'astringence. En effet, **les tanins ont la capacité de coaguler les protéines salivaires**, entraînant avec elles des molécules d'eau de la muqueuse buccale. La nature exacte de ces mécanismes au niveau moléculaire est assez floue car elle reste, pour le moment, non expliquée.

Décoction de cosses de néré

◈ Lors de la rénovation de la cathédrale de Navrongo[44], des techniques traditionnelles s'appuyant sur les savoir-faire locaux ont été utilisées. Navrongo se situe dans le Nord Ghana près de la frontière du Burkina Faso, c'est la capitale du district Kassena-Nankani. Dans cette région, les femmes ont la responsabilité de la décoration de leurs habitations. Elles réalisent de magnifiques peintures qui servent de protection pour les enduits en terre qui recouvrent les murs. Une décoction de cosses de néré est appliquée comme un vernis protecteur sur ces décorations.



Cosses de néré, www.metafro.be/prelude/preludepic/Parkia_biglobosa.jpg

[Matériaux] Le **néré**, de son nom anglais *Locust bean pods tree*, est arbre de la famille des **fabacées.** Les cosses de néré sont utilisées dans plusieurs pays de l'Afrique de l'Ouest pour stabiliser la terre. Ce sont de longues gousses suspendues en grappe et contenant de nombreuses graines noires enrobées de pulpe jaune. La **décoction de cosses de néré séchées** est désignée par différents noms locaux : *dawa-dawa* au Nord Ghana, les fruits sont appelés *assansi*, *brâa* au sud du Burkina Faso où le néré est connu sous le nom de *tiapogo*, *makuba* ou *iru* et *dorowa* au Nigeria, etc.

[44] Joffroy, T., Taxil, G., Moriset, S., 2005. Conservation of "Our Lady of Seven Sorrows Cathedral", Navrongo, Ghana: final report 1996-2004. Ed. CRAterre-ENSAG.



Cosses de néré ; décoction ; application du vernis protecteur © Gisèle Taxil/CRAterre-ENSAG

RECETTE N°29 : BADIGEON – COSSES DE NERE – GHANA
- Tremper dans l'eau les cosses de néré séchées au moins une nuit.
- Puis, le lendemain les faire bouillir ; on obtient une eau de cuisson dont la couleur très foncée se situe entre le rouge et le noir.

[Mise en œuvre] Une fois l'enduit en terre posé, il est lissé à l'aide du côté plat et lisse d'une pierre. Au cours de cette opération, l'enduit est régulièrement mouillé en projetant de l'eau. Avant que l'ensemble ne sèche, la surface est polie avec une pierre dure : c'est l'étape qui correspond au « serrage » de l'enduit.
Enfin, le **vernis protecteur** est passé : le mur est aspergé de jus de néré à l'aide un petit balai végétal. Le film protecteur sèche vite et donne un aspect lisse et homogène à l'ensemble.

Cette décoction s'utilise également comme finition des sols en terre. En effet, le sol en terre de la cathédrale de Navrongo, après avoir été tassé en cadence par les femmes munies d'outils en bois, puis lissé avec une pierre lisse, est aspergé de jus de néré. Ce dernier est appliqué en deux couches successives sur toute la surface du sol.



Le sol en terre est aspergé de jus de néré © Gisèle Taxil/CRAterre-ENSAG

❖ Il existe une variante de cette recette dont la consistance finale n'est pas liquide mais assez visqueuse.

Plusieurs auteurs, comme Jacques Pibot[45] ou Zbigniew R. Dmochowski[46], qui rapportent des recettes similaires, attribuent, à tort, la consistance visqueuse de la décoction aux cosses de néré. Or, c'est l'ajout, dans cette préparation, d'un autre produit qui lui donne cet aspect gluant : les écorces *ampoa* ou les feuilles gluantes.



Ecorces *ampoa*, feuilles gluantes, écorces *ampoa* et cosses de néré © Gisèle Taxil/CRAterre-ENSAG

[45] Pibot, J., 2003. Les peintures murales des femmes Kasséna du Burkina Faso, L'Harmattan. Ed. L'Harmattan.
[46] Dmochowski, Z.R., 1990. An Introduction to Nigerian Traditional Architecture: Northern Nigeria. Ed. Ethnographica.

Selon le rapport de la rénovation de la cathédrale de Navrongo[44], les femmes de Sigiru réalisent leur décoction à partir de cosses de néré et d'écorce, dans les mêmes proportions. Celles de Navrongo n'ont pas coutume d'utiliser cette écorce rendant l'eau gluante.

[Matériaux] On trouve parmi les différentes espèces d'arbres proches du *néré* (Parkia Biglobosa), traditionnellement employés (graines et cosses) dans la construction en terre, le *nitta tree* (Parkia Filicoidea), le *caroubier* (Ceratonia Siliqua)et l'*algarrobo* (Hymenaea Courbaril).



A gauche : Parkia Biglobosa, fr.wikipedia.org/wiki/Parkia_biglobosa ; au centre : Ceratonia Siliqua, fr.wikipedia.org/wiki/Ceratonia ; à droite : Hymenaea Courbaril, www.achetudoeregiao.com.br/arvores/jatoba.htm.

Bibliographie – cosses de néré

Bourgès, A., 2002. Contribution aux recherches pour la préservation d'enduits de terre stabilisés au bitume et de décors polychromes : cathédrale de Navrongo, Nord Ghana.Mémoire de DEA Terre. Ed. CRAterre-ENSAG.

Bourgès, A., 2004. Conservation of our lady of seven sorrows cathedral and safeguarding the tradition of decoration of the nankani women. part 2 : analytical research on Nankani Polychrome decoration. Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.
Texte issu de son mémoire de DEA

Dmochowski, Z.R., 1990. An Introduction to Nigerian Traditional Architecture: Northern Nigeria. Ed. Ethnographica.
p. 1.7

Joffroy, T., Taxil, G., Moriset, S., 2005. Conservation of "Our Lady of Seven Sorrows Cathedral", Navrongo, Ghana: final report 1996-2004. Ed. CRAterre-ENSAG.

Kéré, B., 1995. Architecture et cultures constructives du Burkina Faso. CRAterre-ENSAG.
p. 40

Merschmeyer, G., 1991. Recipes for the making of wall paint, wall plaster, non-cement concrete.

Pibot, J., 2003. Les peintures murales des femmes Kasséna du Burkina Faso. Ed. L'Harmattan.

Schreckenbach, H., Abankwa, J.G.K., 1983. Construction technology for a tropical developing country. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit for the Dept. of Architecture, University of Science and Technology, Kumasi, Ghana.
p. 27-38;30

Shekede, L., Rickerby, S., 2004. Theory into Practice : Establishing compatibility in Earth-Based Repair Materials. Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.
Analyse des composants de peinture

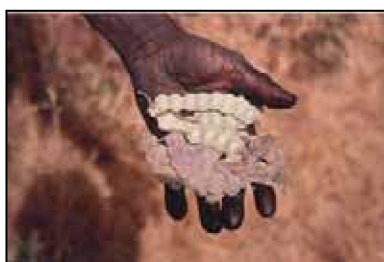
Gousses d'Acacia

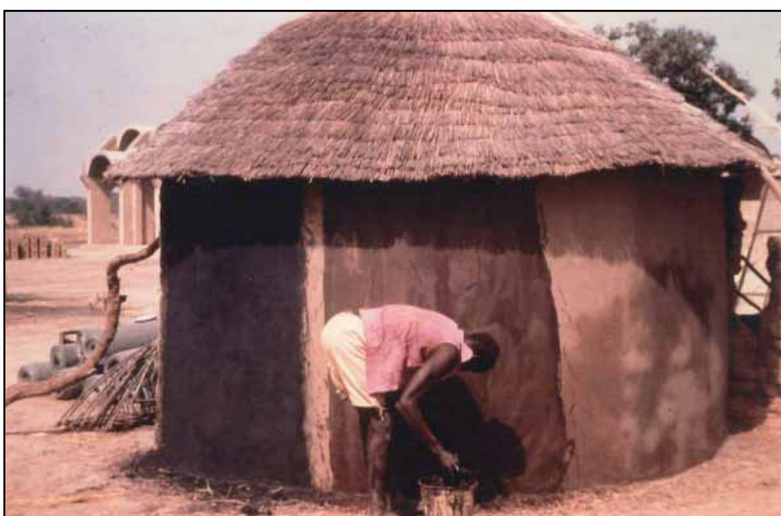
[Matériaux] Le *Gonakié,* ou *Gommier rouge,* de son nom latin Acacia Nilotica, est un arbre qui pousse du Sénégal au Soudan. Il fait partie de la famille des **Fabacées.**

- L'obtention du jus des cosses d'acacia[47] est proche de la recette précédente à base de cosses de néré.

RECETTE N°30 : BADIGEON, EAU DE GACHAGE – GOUSSES D'ACACIA– BURKINA
- Collecter un seau de gousses d'acacia séchées au soleil et trois ou quatre poignées de pierres de limonite.
- Les faire bouillir dans un volume d'eau équivalent à quatre seaux, pendant 2 h.
- Filtrer

[Mise en œuvre] Le jus des cosses d'acacia est appliqué comme un **badigeon** ou bien mélangé dans la masse de l'enduit (type terre-paille).



En haut : quelques cosses d'accacia, pierres de limonite (quantité nécessaire) ;
En bas à gauche : étape de préparation du jus d'acacia ; en bas à droite : application du badigeon. © Hugo Houben/ CRAterre-ENSAG.

Bibliographie – gousses d'acacia

Houben, H., 1996. Recherche sur la stabilisation des enduits (et mortiers) avec du jus d'acacia. Reportage photographique sur une expérimentation empirique menée à Kamboincé (30kms de Ouagadougou) au Burkina Faso en 1979. Ed. CRAterre-ENSAG.

Recette en photos

Doat, P., 1991. Etude sur les savoirs constructifs au Burkina Faso. Ed. CRAterre-ENSAG.
Complémentaire du reportage d'Hugo Houben : même lieu, mêmes essais p. 72

[47] Houben, H., 1996. Recherche sur la stabilisation des enduits (et mortiers) avec du jus d'acacia. Reportage photographique sur une expérimentation empirique menée à Kamboincé (30kms de Ouagadougou) au Burkina Faso en 1979. Ed. CRAterre-ENSAG.

RESINES

[Matériaux] Les résines naturelles sont majoritairement d'origine végétale. Sécrétées par les plantes, elles ont un rôle répulsif pour les prédateurs et cicatrisant pour elles-mêmes. Selon François Perego[33], est classée parmi les résines naturelles *« toute **sécrétion organique**, transparente, amorphe, dure, cassante, non volatile, insoluble et ne gonflant pas dans l'eau (ce qui les distingue des gommes), solubles dans l'alcool (ce qui les différencie des cires) et fusible. Toutefois, souffre nombre d'exceptions : ainsi l'ambre ne respecte pas les deux derniers points dans un traitement préalable et la résine dammar comprend un important insoluble dans l'alcool […]. »*

Au niveau de la **composition chimique**, il est difficile d'y voir clair : **les résines sont complexes**, elles comportent une fraction résineuse et une autre non résineuse. De plus, la composition d'une résine varie suivant le sol, le climat, l'insolation, l'altitude, l'exposition au vent, l'âge et la santé de l'arbre, la période, les conditions de récolte, etc. Deux grands groupes se distinguent : les résines à esters et les résines terpéniques.

Dammar

Les dammars sont des résines (terpènes) naturelles sécrétées par différents arbres de la famille des Diptérocarpacées du Sud-Est asiatique. Maria Isabel Beas[19] évoque son utilisation traditionnelle dans les enduits en terre pour son excellente capacité d'**adhésion**.

De même, sont évoquées dans la littérature les **résines de copal et de manille**[48].



Résine dammar, http://www.beaux-arts.eu.com/index.php?cPath=53

Latex

De nombreuses plantes contiennent des latex. La plus exploitée est l'hévéa, *Hevea Brasilensis*, originaire d'Amérique intertropicale. Actuellement 95% du caoutchouc naturel utilisé dans le monde vient de l'hévéa.

[Molécules] Le caoutchouc est un polyterpène de masse moléculaire importante. Ces molécules sont comme de très longs spaghettis enchevêtrés dans tous les sens. Le latex se présente sous la forme d'un sérum contenant en suspension des molécules de caoutchouc. La proportion d'eau est d'environ 65%.

Le latex[49], directement projeté sur des murs en terre, *forme un **film blanc, dur et élastique** qui serait connu pour être une **bonne protection contre l'érosion** causée par les tempêtes tropicales.*

Bibliographie – résines

Beas, M.I.G., 1991. Traditional architectural renders on earthen surfaces. University of Pennsylvania. (thèse)

U.S. Department of Housing and Urban Development, 1955. Earth for homes.

Warren, J., 1999. Conservation of earth structures. Ed. Butterworth-Heinemann.

[48] Warren, J., 1999. Conservation of earth structures. Ed. Butterworth-Heinemann.

[49] U.S. Department of Housing and Urban Development, 1955. Earth for homes.

CONCLUSION

Les recettes de stabilisation traditionnelle sont nombreuses et très variées. Ce cahier de recettes met en relief une trentaine de recettes et leurs variantes tirées d'un corpus constitué d'environ 150 références bibliographiques et d'une vingtaine de questionnaires récoltés au cours d'une enquête menée il y a quelques années. Cette recherche couvre tous les continents à l'exception de l'Océanie.

Les principaux ingrédients de ces recettes ont été classés selon les molécules qui les composent, macromolécules susceptibles d'interagir avec les argiles. Suite à ce travail, certains de ces biopolymères font l'objet de recherches menées en laboratoire afin de détailler et de comprendre leur rôle dans la stabilisation de la terre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Achard, P., 2008. Stabilisation organique de la terre comme matériau de construction. Rapport de PFE. INSA de Lyon.

Achenza, M., Fenu, L., 2006. "On Earth Stabilization with Natural Polymers for Earth Masonry Construction". In: Materials and Structures 39, p.21–27.

Aga Khan Trust for Culture (AKTC), Ministère de la Culture du Mali, 2007. Grande Mosquée de Mopti. Ed. AKTC.

Aranda, J., 2010. "Características del BTC ante diferentes concentraciones de mucílago de nopal y sábila agregadas al agua de mezclado". TURevista Digi.U@T Julio 2011. Año 5 Núm. 19. URL www.turevista.uat.edu.mx

Arkema, R.E., 2000. Tannin in earthen architecture: a case study on the use of tannin as an amendment for adobe preservation.

Ashurst, J., 1984. Mortars, Plasters and Renders in conservation. Ed. Eclesiastical Architects' and Surveyvors' Association (EASA).

Attom, M.F., Al-Sharif, M.M., 2005. "Soil stabilization with burned olive waste". In: Applied Clay Science 13, p.219.

Auroville Earth Institute, 1997. Works specifications. Ed. AV-BC.

Bakker, K.A., van Vuuren, C.J., 2004. "Change and continuity in Nedebele Earthen architecture : toward a model for conservation of meaning in architertural decoration". Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.

Balderrama, A.A., Teutonico, J.M., 1983. "Notes on the manufacture of Adobe Blocks for the Restoration of Earthen Architecture". Ed. ICCROM, UNESCO, UNDP.

Beas, M.I.G., 1991. Traditional architectural renders on earthen surfaces. University of Pennsylvania. (thèse)

Becker, G., 2012. Unasylva - No. 111 - Les termites - URL http://www.fao.org/ docrep/ h2575f/ h2575f01.htm

Béton de terre | Recette dalle en terre, 2012 . URL http://www.systemed.fr/forum-bricolage/b-t-111-n-terre-t39726.html

Boisseau, N., 2009. Peindre et décorer au naturel, 3e ed. Editions Alternatives.

Boisseau, N., 2011. Peindre et décorer au naturel : Tome 2. Editions Alternatives.

Bosse-Platière, A., 2012. Faites votre peinture à la caséine. Editions Terre Vivante. URL http://www.terrevivante.org/ 222-faites-votre-peinture-a-la-caseine.htm

Bouaré, N., 1983. "Raw earth techniques (banco) used in Mali". In : Adobe international symposium and training workshop on the conservation of adobe. Proceedings of the international symposium. Lima-Cusco Peru. Final report and majors papers, p. 117-120.

Bourgès, A., 2002. Contribution aux recherches pour la préservation d'enduits de terre stabilisés au bitume et de décors polychromes : cathédrale de Navrongo, Nord Ghana. Mémoire de DEA. Ed. CRAterre-ENSAG.

Bourgès, A., 2004. "Conservation of our lady of seven sorrows cathedral and safeguarding the tradition of decoration of the nankani women. part 2 : analytical research on Nankani Polychrome decoration". Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.

Bourgès, A., Joffroy, T., Taxil, G., 2002. Les surfaces décorées de la cathédrale de Navrongo "Our Lady of seven sorrows" au nord du Ghana. Ed. Errance.

Buson, M.A., 2009. Krafterra. Desenvolvimento e anàlise preliminar do desempenho técnico de componentes de terra com a incorporação de fibras de papel kraft provenientes de reciclagem de sacos de cimento para vedação certical. Universidade de Brasilia (thèse).

C., C., 1989. "Influence of a fungal polysaccharide, scleroglucan, on clay microstructures". In : Soil Biology and Biochemistry 21, p. 299–305.

Caperton, T.J., n.d. "Fort selden ruins stabilization". Agricultural Experiment Sattion, 1940. Bulletin 336. Paints and Plasters for Rammed Earth Walls.

Caperton, T.J., Cohrs, T.J., 1983. Fort Selden, New Mexico. Fort Selden Monument. Ed. Museum of New Mexico Press.

Ceballos, M., 1990. « Restauracion de adobe en edificios coloniales de Antigua Guatemala ». Presented at the 6th international conference on the conservation of earthen architecture : Adobe 90 Preprints, Las Cruces, New Mexico. Ed. The Getty Conservation Institute.

Cerro, M., Baruch, T., 2011. Enduits terre & leur décor, mode d'emploi. Ed. Eyrolles.

Chandra S., Eklund L., Villarreal R.R., 1998. "Use of Cactus in Mortars and Concrete". In : Cement and Concrete Research 28, p.41–51.

Chenu, C., 1985. "Etude expérimentale des interactions argiles-polysaccharides neutres. Contribution à la connaissance des phénomènes d'agrégation d'origine biologique dans les sols". (thèse)

Chenu, C., 1993. "Clay- or sand-polysaccharide associations as models for the interface between micro-organisms and soil: water related properties and microstructure". In : Geoderma 56, p.143–156.

Claverie, A., Ruynat, C., Bogoreh, S., Banos Robles, B., 1977. La construction en banco à As-Eyla. Vers une conception de l'habitat adapté aux spécifités locales. Ed. s.n.

Clifton, J.R., 1977. "Preservation of historic adobe structures-a status report". United States Department of Commerce, National Bureau of Standards.

Collectif, 2010. Les enduits de façade : Chaux, plâtre, terre. Connaître, éxécuter, restaurer. Ed. Eyrolles.

Colles animales, 2012. URL http://www.meublepeint.com/colles_animales.htm

Courtney-Clarke, M., 1990. Tableaux d'Afrique. L'art mural des femmes de l'Ouest. Ed. Arthaud.

D'Ornano, S., 1989. Campagne d'essais d'enduits juin à septembre 1989. N'Djaména, Tchad. Ed. CMC.

De Vos, A., 1983. A survey of the Painted Mud Viharas of Sri Lanka. Ed. ICCROM, UNESCO, UNDP.

Deswaene, F., n.d. Utilisations des termites et termitières par les paysans Mossi du plateau central burkinabé. Mémoire de fin d'étude. Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux.

Dmochowski, Z.R., 1990a. An Introduction to Nigerian Traditional Architecture: Northern Nigeria. Ed. Ethnographica.

Dmochowski, Z.R., 1990b. An Introduction to Nigerian Traditional Architecture: South-West and Central Nigeria. Ed. Ethnographica.

Dmochowski, Z.R., 1990c. An Introduction to Nigerian Traditional Architecture: South-Eastern Nigeria, the Igbo-speaking Areas. Ed. Ethnographica.

Doat, P., 1991. Ministère de l'enseignement de base et de l'alphabétisation de masse, Bureau du projet Education III. Etude sur les savoirs constructifs au Burkina Faso. Ed. CRAterre-ENSAG.

Dreyfus, J., 1954. "Peintures et moyens de protection divers pour la construction en terre ou en terre stabilisée". In : Peintures pigments vernis.

Ephoevi-Ga, F., 1978. La protection des murs en banco. In : Bulletin d'information n°9. Ed. CCL, Ministère des Travaux Publics, Togo. p. 44-57.

Eschenbrenner, V., 1986. Contribution des termites à la microagrégation des sols tropicaux. Cahiers ORSTOM. Série Pédologie, 22 (4), p. 397-408.

Even H., Guernoc E., 1987. "Enduits à la terre et à la balle d'avoine" In : Tiez Breiz, Maisons et paysages de Bretagne n°8. p 32-34.

Fabriquer soi-même ses peintures et enduits, 2011. . URL http://www.bourgogne-nivernaise.com/Des-outils-pour-communiquer-et.html

Fadli, A., 1995. Protection de murs en terre non stabilisée. Cas des enduits en terre. Ed. CRAterre-ENSAG.

FAL.ev, 2005. M1-D5-i2 in : CD «les enduits en terre». Projet Européen Leonardo da Vinci

Garcia Verduch, A., 1990. "Materiales de construccion para viviendas de bajo coste". Presented at the Navapalos 1987. III encuentro de trabajo sobre la tierra como material de construction.

Gardi, R., 1974. Maisons africaines: l'art traditionnel de bâtir en Afrique occidentale. Elsevier Séquoia.

Gouttry, B., 2010. Peintures et enduits bio : Conseils, recettes de fabrication et mise en oeuvre. Ed.Terre Vivante.

Gouttry, B., 2011a. "La détrempe ou peinture à la colle". In : Les 4 saisons du jardin bio 186, p.66–67.

Gouttry, B., 2011b. "Ma peinture à la patate". In : Les 4 saisons du jardin bio 190, p.68–69.

Griffin, I., 1999. Earthen grouts in wall painting conservation: an investigation of their working properties and performance characteristics. University of London, Courtauld Institute of Art, Conservation of Wall Painting Departement.

Guelberth, C.R., Chiras, D., 2002. The Natural Plaster Book: Earth, Lime, and Gypsum Plasters for Natural Homes. New Society Publishers.

Hammond, A.A., 1973. "Prolonging the life of earth buildings in the tropics". In : Building Research and Practice 1, p. 154–163.

Hasbani, N., 1978. Amélioration des propriétés mécaniques de deux argiles par voie chimique particulièrement par l'emploi de cendres végétales. Ed. USMG.

Heredia Zavoni, E.A., Bariola Bernales, J.J., Neumann, J.V., Mehta, P.K., 1988. "Improving the moisture resistance of adobe structures". In : Materials and Structures 21, p. 213–221.

Houben, H., 1975. Technologie du béton de terre stabilisé pour l'habitat (No. F BT 003). Ed. CRAterre-ENSAG.

Houben, H., 1996. Recherche sur la stabilisation des enduits (et mortiers) avec du jus d'acacia. Reportage photographique sur une expérimentation empirique menée à Kamboincé (30kms de Ouagadougou) au Burkina Faso en 1979. Ed. CRAterre-ENSAG.

Hoyle, A.M., 1990. "Chan-Chan : Aportes para la concervacion de la arquitectura de tierra ». Presented at the 6th international conference on the conservation of earthen architecture : Adobe 90 Preprints, Las Cruces, New Mexico : The Getty Conservation Institute.

Iroko, A.F., 1996. L'homme et les termitières en Afrique. Ed. KARTHALA.

Isomura, M., 1998. Le mur en terre japonais. Mémoire CEAA-Terre. Ed. CRAterre-ENSAG.

Joffroy, T., 1997. Conservation of the "Our Lady of Seven Sorrows Cathedral", Navrongo-Ghana. The Gety Grant Project ; GAIA Project ; Ghana Museums and Mouments Board.

Joffroy, T., 2005. Les pratiques de conservation traditionnelle en afrique. Ed. ICCROM.

Joffroy, T., Moriset, S., 1996. Chantiers pilotes de formation à la conservation des mosquées de Tombouctou. Rapport de mission. Tombouctou, Mali. Ed. ICCROM, CRAterre-ENSAG, UNESCO, Centre du patrimoine Mondials.

Joffroy, T., Taxil, G., Moriset, S., 2005. Conservation of "Our Lady of Seven Sorrows Cathedral", Navrongo, Ghana: final report 1996-2004. Navrongo Catholic Mission. Ed. CRAterre-ENSAG.

Kéré, B., 1995. Architecture et cultures constructives du Burkina Faso. Ed. CRAterre-ENSAG.

La maison durable: Enduit terre, une recette de Gernot Minke, 2012. URL http://www.lamaisondurable.com/2008/11/enduit-terre-une-recette-de-gernor-minkel.html

Langlois, O., Otto, T. The building of a down-draft furnace at Molkwo (Mandara Mountains, Northern Cameroon) in 1989 : description of a particularly sophisticated pattern of furnace.

Lemarquis, A., 2008. Etude sur les sols intérieurs en terre crue. Mémoire de DSA-Terre. CRAterre-ENSAG.

Mangin, L., 2010. Pour la Science - Actualité - Le riz gluant fait le mur. URL http://www.pourlascience.fr/ ewb_pages/a/actualite-le-riz-gluant-fait-le-mur-25276.php

Manu, F.W., 2006. "The forgotten hands" - documentation of Ghanaian indigenous knowledge and skills in earth construction-case study of kogle, upper west region, ghana. Mémoire DPEA. CRAterre-ENSAG.

Manu, F.W., Baiden-Amissah, P.D., Boadi, J.K., Amoa-Mensah, K., 2009. Some material improvement options for earth construction in northern ghana: a key factor in reducing the impact of recent floods on housing, in: 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies, NOCMAT 2009, Conference Proceedings.

Matero, F., 1997. Managing change. Conservation of Surface Finishes at Mesa Verde's Cliff Dwellings. CRM 20. Ed. US Department of the Interior, National Park Service, Cultural Resources.

Matero, F., Bass, A., 1994. Orphans of the storm. The Preservation of Architectural Plasters in Earthen Ruins. CRM 17. Ed. US Department of the Interior, National Park Service, Cultural Resources.

Merschmeyer, G., 1991. Recipes for the making of wall paint, wall plaster, non-cement concrete. Ed. Misereor.

Minke, G., 2004. Das neue Lehmbau-Handbuch. Baustoffkunde. Lehmarchitektur, 6., verb. u. erw. A. ed. Ökobuch.

Minke, G., 2009. Building with earth: design and technology of a sustainable architecture. Birkhäuser.

Mohaman, H., Elundu, L., 1996. La case obus, témoignage d'une intelligence constructive. Ed. ENSAG, L'Anonyme Distingué.

Moles, O. Restauration des structures en terre crue en fonction de leur technologie de construction. Ed. CRAterre-ENSAG.

Moles, O., 2007. Principales pathologies (en particulier sur les enduits extérieurs) et suggestions d'améliorations. DRAFT. Ed. CRAterre-ENSAG.

Mollien, G.T., Deschamps, H., 1967. L'Afrique occidentale en 1818. Vue par un explorateur français Gaspard Théodore Mollien. Prés. de Hubert Deschamps. Calmann-Lévy.

Moréteau, S., 2012. Enduits de terre crue : Techniques de mise en oeuvre et conseils de professionnels. Ed. Terre Vivante.

Moriset, S., 2001. Asante traditional buildings, Kumasi, Our Lady of seven sorrows Cathedral, Navrongo, Ghana, 24 November to 15 December 2001. Ed. CRAterre-ENSAG.

Moriset, S., 2009. Reconstruction of the Wa Naa Yiri, Ghana : Second mid-project report. Ed. CRAterre-ENSAG, Ghana Museum and Monuments Board.

Mukerji, K., 1994. Stabilizers and mortars. Ed. CRAterre-ENSAG.

Neumann, J.V., Bariola Bernales, J.J., 1990. "Construcciones de tierra, en el Peru de hoy". Presented at the 6th international conference on the conservation of earthen architecture : Adobe 90 Preprints, Las Cruces, New Mexico : The Getty Conservation Institute.

Neumann, J.V., Heredia Zavoni, E.A., Bariola Bernales, J.J., 1986. "Preservation of adobe construction in rainy areas". Presented at the CIB.86: advancing building technology : proceedings of the 10th Triennial Congress of the International Council for Building Research, Studies and Documentation, The Council.

Niazi, Z., 1991. Comparative analysis of plasters for soil block walls.

Niazi, Z., 1992. Soil-based plasters. Low cost option for protection of earth walls. Development Alternatives 2.

O'Rourke, M.K., 1983. "Pollen from adobe brick". In : Journal of Ethnobiologie 3, p. 39–48.

Odiana, I., 2004. "The preservation of Earth wall surface finishes in historic buildings of Northern Nigeria : a case of study of Babban Gwani, Bauchi, Nigeria". Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.

Oliver, A., 2008 "Modified Earthen Materials". In : Terra Litterature Review : An overview of Earthen architecture conservation p. 97–107.

Oliver, A., 2000. Adobe test wall project. Phase I Final report. Fort Selden State Monument. New Mexico.

Pacocha, M., 2006. Le binôme terre/caséine. Performances de la caséine en comparaison aux liants traditionnels : chaux et ciment. Rapport de TFE. ENTPE.

Perego, F., 2005. Dictionnaire des matériaux du peintre. Ed. Belin.

Pibot, J., 2003. Les peintures murales des femmes Kasséna du Burkina Faso, L'Harmattan. Ed. L'Harmattan.

Politis, K.D., 1995. "An Ethnoarchaeological Study on the Technology and Use of Adobe in the Jordan Rift Valley". In : Department of Antiquities, Amman, Jordan Studies in the History and Archaeology of Jordan V : art and technology throughout the ages. p. 321–324

Pollack, E., Richter, E., n.d. Technik des Lehmbaues: Grundlagen f. Entwurfsbearb., Bauleitg u. Verl. Technik.

Qisheng, D., 1985. Traditional measures of moistureproof in raw soil architecture in China. Architectural Society of China, Beijing, p. 64–68.

Recettes de fabrication de peinture, 2012. URL http://www.ideesmaison.com/Decorer/Les-murs/Peinture/Faire-soi-meme-ses-peintures-et-enduits-naturels-2-2.html

Rijven, T., 2009. Entre paille et terre : Edition bilingue français-anglais. Ed. Goutte de sable.

Roberto, M., 2005. "Sisal fibre reinforced soil with cement or cactus pulp in bahareque technique". In : Cement and Concrete Composites 27, p. 611–616.

Röhlen, U., Ziegert, C., 2011. Earth Building Practice. Beuth Verlag.

Rowe, R., 1992. "Cow dung render". In: The Owner Builder p.28–29.

Roy, V.L., Bertone, P., Wheeler, S., 2012. Les enduits intérieurs: Chaux, plâtre, terre. Connaître et executer. Les compositions mixtes. Les finitions décoratives. Ed. Eyrolles.

Rubaud, M., Bonnet, D., 1986. Improvement of the earth used as construction material by organic stabilizers. Ed. CIB.

Ruskulis, O., 1996. "Examples of the successful application of indigenous knowledge". In : BASIN News 12.

s. n., 1994. "Earth makes waste materials useful". In: BASIN - News 7.

Saag, L.M.K., Sanderson, G.R., Moyna, P., Ramos, G., 1975. "Cactaceae mucilage composition". In: Journal of the Science of Food and Agriculture 26, p. 993–1000.

Scherrer, O., 2006. Informations recueillies lors d'un séjour au Mali. URL http://www.djenne-patrimoine.asso.fr/racine/dp21.htm.

Scherrer, O., Brunet-Jailly, J., 2011."Un savoir-faire en grand danger de disparition : la construction en djenné ferey au Mali". In : Les cultures constructives de la brique crue, échanges transdisciplinaires sur les constructions en terre crue volume 3. Ed. de L'Espérou.

Schneider, U., Schwimann, M., Bruckner, H., 1996. Lehmbau für Architekten und Ingenieure. Werner, Neuwied.

Schreckenbach, H., 1992. Economic building with locally produced building materials. Ed. s.n.

Schreckenbach, H., 1985. Mud as a building material in developing country - primitive or apropriate ? GATE.

Schreckenbach, H., 2004. Building with Earth. Comsumer information, Dachverband Lehm e.V. ed.

Schreckenbach, H., Abankwa, J.G.K., 1983. Construction technology for a tropical developing country. Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit for the Dept. of Architecture, University of Science and Technology, Kumasi, Ghana.

Schultz, L.G., Olphen, H.V., Mumpton, F.A., (U.S.), G.S., Research, I.A. for C., 1987. Proceedings of the International Clay Conference, 1985: Denver, Colorado, July 28 to August 2, 1985 : organized by the Clay Minerals Society and the United States Geological Survey under the auspices of Association Internationale pour l'Étude des Argiles. Clay Minerals Society.

Selwitz, C., 1992. Recent Adobe Stabilization Studies at Fort Selden. ICOMOS newsletter.

Selwitz, C., 1995. "Saving the Fort Selden ruins. the use of a composite blend of chemicals to stabilize fragile historic adobe". In : Conservation and Management of Archeological Sites 1, p. 69–71.

Sengupta, R., 1968. "The use of Dammar as a waterproofing medium at Bayiman". In : The Indo-Asian culture XVII.

Shekede, L., Rickerby, S., 2004. "Theory into Practice : Establishing compatibility in Earth-Based Repair Materials". Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.

Sidi, A.O., 2006. Monuments et savoir-faire traditionnel : le cas des mosquées de Tombouctou. Museum International, Afrique : les succès d'un continent.

Silver, C.S., 1990. Examination of mural paintings and plasters at Aztec ruins and Fort Davis. Conservation of Cultural Property.

Solanke, O., 1990. "Mud wall and cement plaster deterioration patterns". Presented at the The Nigerian indigenous building materials seminar.

Stulz, R. et al., 1997. "Matériaux de construction appropriés". In : ITDG Publishing.

Taxil, G., 2004. Navrongo cathedral, Ghana, Mission report, November 12th to December 21st 2003. Ed. CRAterre-ENSAG, Ambassade de France au Ghana, Ghana Museums and Momunents Board.

Taxil, G., 2004. "Conservation of our lady of seven sorrows cathedral and safeguarding the tradition of decoration of the nankani women. part 1 : Preservation of the Nankani tradition of wall decoration". Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.

Taylor, M.R., 1986. Fort Selden test wall status report. New Mexico State Monuments.

Taylor, M.R., 1987a. Fort selden test wall project Second anual status report. Museum of New Mexico.

Taylor, M.R., 1987b. Fort selden test wall status report. Ed. s.n.

Tibbets, J.M., 1989. The earthbuilders' encyclopedia: the master alphabetical reference for adobe & rammed earth. Southwest Solaradobe School.

Torraca, G., Chiari, G., Gullini, G., 1972. "Report on mud brick preservation". In : Mesopotamia 1972, p. 259–286.

U.S. Department of Housing and Urban Development, 1955. earth for homes.

Velasco De Pedro, F., 1987. "Consideraciones cientificas sobre la incorporacion de materiales organicos en la preparacion de adobes". Presented at the Navapalos 1987. III encuentro de trabajo sobre la tierra como material de construction. Año internacional de las personas sin hogar, p. 103-106.

Venkatarama Reddy, B.V., 1985. "Partial stabilization of soils using organic binders". In : Proceedings of the ASTRA seminar, p. 55-57.

Warren, J., 1999. Conservation of earth structures. Butterworth-Heinemann.

Weismann, A., Bryce, K., 2008. Using Natural Finishes: Lime and Clay Based Plasters, Renders and Paints - A Step-by-step Guide, illustrated ed. Green Books.

Weismann, A., Bryce, K., 2010. Construire en terre facilement. La technique du cob. Ed. La plage.

Westermarck, M., 2000. "Modern clay building products". In: Terra 2000 Postprints. 8th International Conference on the study and conservation of earthen architecture.

Wieczorek, J.-P., 1994. Sauvergarde des trois Grandes Mosquées de Tombouctou : Djingareiber, Sankore, Sidi Yahia. Rapport sur l'etat de conservation. UNESCO.

Winkler, E.M., 1956a. "Influence of sun heat on clays". In : Soil Science 82, p. 193.

Winkler, E.M., 1956b. "The effect of blood on clays". In : Soil Science 82, p. 157.

Wolfskill, L.A., Dunlap, W.A., Gallaway, B.M., Development, U.S.A. for I., 1963. Handbook for building homes of earth. Dept. of Housing and Urban Development, Office of International Affairs.

Zheng, J., 1994. Approaches to the treatment of wall paintings on clays based render outside China since 1949 : a review. University of London, Courtauld Institute of Art, Conservation of wall painting departement, University of London.

Zheng, J., 2004. "Choice of materials for the conservation of wall paintings on earthen supports in china". Presented at the The Conservation of Decorated Surfaces on Earthen Architecture.

Doctorats de Laetitia Fontaine & Romain Anger
Questionnaire

« Recettes » - Ajouts organiques et inorganiques au matériau terre

(Attention : 1 fiche par produit)

Nom / Prénom :

1- Contexte

□ J'ai moi-même réalisé…
□ J'ai vu quelqu'un réaliser…
□ J'ai entendu un témoignage de quelqu'un qui a réalisé…
□ J'ai entendu un témoignage de quelqu'un qui a vu quelqu'un réaliser…
□ …la préparation
□ …le mélange
□ …la mise en œuvre
□ J'ai lu…

Références des documents :

2- Lieu

2.1- Pays

2.2- Localité (le plus précis possible)

3- Noms (local, d'usage, « scientifique », etc.)

4- Origine de l'ajout (végétale / animale / minérale, quel arbre, quelle plante, quel animal, etc.)

5- Description de l'ajout la plus complète possible

6- Type de terre

7- Technique (enduit, pisé, torchis, bauge, adobe, BTC, etc.)

8- Si enduit, description du support

9- Recette(s)

9.1- Préparation de l'ajout

9.2- Autre(s) constituant(s) complémentaire(s)

9.3- Mélange

9.4- Mise en œuvre

10- Description du « produit obtenu »

11- Interaction (supposée ou vérifiée) entre l'ajout et le matériau terre

12- Propriétés attendues

13- Propriétés obtenues

14- Avez-vous à votre disposition des échantillons ? Si oui, où ?

15- Avez-vous à votre disposition des documents? Si oui, références ?

16- Avez-vous à votre disposition des photos ?

ANNEXE 2

N° d'ordre 2011-ISAL-0154 Année 2011

Thèse

Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction

Présentée devant
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir
le grade de docteur

Formation doctorale
Matériaux

École doctorale
École Doctorale Materiaux de Lyon (EDML)

Par
Romain ANGER

Thèse soutenue le 20 décembre 2011 devant la Commission d'examen

Jury

P. Doat	Professeur (CRAterre-ENSAG)	Examinateur
E. Guyon	Professeur (ESPCI ParisTech)	Rapporteur
H. Houben	Chercheur (CRAterre-ENSAG)	Directeur de thèse
R. Jantzen	Conseiller du Président (Universcience)	Examinateur
Y. Jorand	Maître de conférences (INSA de Lyon)	Examinateur
S. Maximilien	Maître de conférences HDR (INSA de Lyon)	Examinateur
C. Olagnon	Professeur (INSA de Lyon)	Directeur de thèse
H. Van Damme	Professeur (ESPCI ParisTech)	Rapporteur

Laboratoire MATEIS - UMR CNRS 5510 - INSA de Lyon
Laboratoire CRAterre - Unité de recherche AE&CC - ENSAG

Partie 3
Argile : matière colloïdale

1. Systèmes colloïdaux

Les argiles sont des « colloïdes minéraux » (du grec *kolla*, colle, et *eidos*, sorte de). Pour les physiciens, les colloïdes sont des particules de taille inférieure à 1 µm. La mise en regard de l'étymologie du mot, relative à une propriété macroscopique (une matière collante) et la définition des physiciens, relative à la taille microscopique des particules, est très révélatrice. Lorsque les dimensions d'un objet diminuent, ce sont les propriétés de surface qui prennent de l'importance. On appelle dispersions solide/liquide des systèmes formés d'un liquide dans lequel sont immergés de petits morceaux de solide. Par rapport aux liquides (ou solides) homogènes, ces systèmes sont donc caractérisés par la présence d'interfaces. Lorsque les particules sont très petites et très nombreuses, les propriétés des dispersions sont complètement déterminées par les interfaces et n'ont rien de commun avec celles des deux phases (liquide et solide) qui les constituent.

Si les particules sont de tailles supérieures à 1µm, on parle de suspensions. Ce nom vient du fait que les particules de grande taille, dispersées dans un liquide, sédimentent sous l'effet de la gravité. Pour conserver l'état de la dispersion, il faut les « suspendre », par agitation mécanique par exemple. Si les particules sont de tailles inférieures à 1µm, on parle de dispersions colloïdales. La petitesse des particules colloïdales leur confère des masses insignifiantes, ce qui les rend capables d'occuper le moindre recoin du milieu dans lequel elles baignent. Elles ne sédimentent pas spontanément. L'énorme quantité d'interfaces qu'elles contiennent (de l'ordre de 100 m² par gramme de matière dispersée) les rend très sensibles à tout ce qui modifie les interactions entre interfaces : on passe ainsi facilement d'un état fluide à divers états pâteux, gélifiés, granulaires. Les dispersions colloïdales contiennent beaucoup d'interfaces solide-liquide. Ainsi, les propriétés ne sont ni celles de la phase solide ni celles de la phase continue liquide.

Le fait que chaque particule demeure séparée de ses semblables est une infraction aux lois de la thermodynamique. Les atomes, ions ou molécules qui se situent à l'interface des particules et du milieu qui les abrite « dépensent » plus d'énergie à tenir leur place que s'ils se regroupaient. Le risque d'agrégation, irréversible ou non, est donc très grand, puisque tout système tend naturellement à minimiser son énergie. On dit donc des dispersions colloïdales qu'elles se trouvent en équilibre « métastables ». Sur des temps très longs, comme le prévoit la thermodynamique, les dispersions ne se maintiennent pas. Mais aux échelles de temps courantes, elles paraissent stables.



Fig. 1 – Image d'une suspension stable de particules d'argile observée en microscopie optique en champ sombre. D'après Van Olphen, 1963.



Fig. 2 – Même image que précédemment. Une petite quantité de sel a été ajoutée. Les argiles, dispersées au départ, forment des agrégats de plusieurs dizaines de particules. Elles sont dites floculées ou coagulées. La suspension est dite déstabilisée, car après coagulation, les agrégats sédimentent. D'après Van Olphen, 1963.

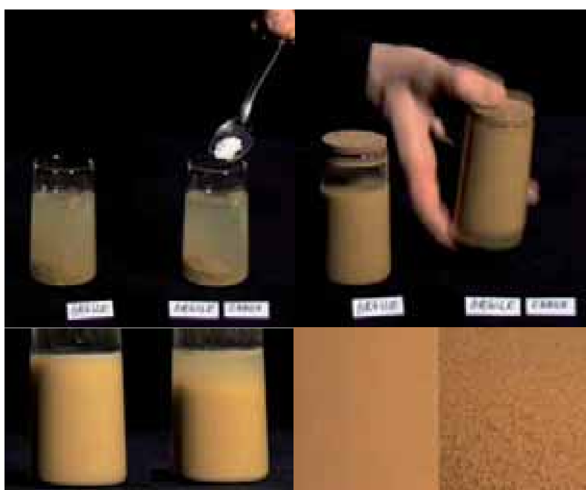


Fig. 3 – Quelques grammes d'argile naturelle sont placés dans 2 récipients remplis d'eau. A droite, une pincée de chaux est ajoutée. A gauche, il est impossible de discerner les particules à l'oeil nu : le mélange d'eau et d'argile est stable et homogène. A droite, des agrégats d'argile, appelés flocs, sont clairement visibles : l'image en bas à droite permet de comparer les deux suspensions en gros plan.

1.1. Etat dispersé et état coagulé

Colloïdes et mouvement brownien

Les colloïdes sont des particules si finement divisées qu'elles sont impossibles à distinguer à l'œil nu. Une goutte d'une suspension diluée de colloïdes dans l'eau observée à l'aide d'un microscope optique apparaît aussi transparente qu'une goutte d'eau. L'observation change radicalement si la goutte est observée en champ sombre, ou en illumination sur fond noir, selon la technique de l'ultramicroscope[1]. Lorsque les rayons lumineux rencontrent une particule colloïdale, celle-ci diffuse la lumière dans toutes les directions. Ainsi, la présence des particules est révélée par des tâches lumineuses sur fond noir, qui ne sont pas des images des particules (Fig. 1). L'ultramicroscope montre que les particules dispersées dans l'eau sont animées d'un mouvement vif et irrégulier dans toutes les directions : le mouvement brownien.

Dispersion et coagulation

En raison de ce mouvement brownien, les particules entrent fréquemment en collision, mais elles rebondissent et se séparent à nouveau après le choc. Tout change si une petite quantité de sel (quelques mmol/l seulement) est ajoutée à la dispersion. Les particules restent collées les unes aux autres après leur collision, et les agglomérats ainsi formés croissent dans la suspension (Fig. 2 et Fig.3). Ce phénomène est appelé *coagulation*, *floculation* ou *déstabilisation*. La suspension colloïdale est dite *floculée*, *coagulée* ou *instable*. Le phénomène est réversible. Si l'on rince les particules colloïdales dans un grand volume d'eau pure pour retirer le sel, il est possible de restaurer la dispersion originale de particules individuelles. On parle alors de *dispersion*, *défloculation*, *peptisation* ou *stabilisation*. La suspension est dite *dispersée*, *défloculée*, *peptisée* ou *stable*. Le passage de l'état dispersé à l'état coagulé, ou l'inverse, est à la base de la physico-chimie des colloïdes. Cette question est d'une importance capitale dans la technologie des systèmes colloïdaux. Cette transformation à l'échelle microscopique s'accompagne d'effets macroscopiques de grande ampleur, dont l'intérêt est de pouvoir être provoquée par de très faibles quantités d'additifs. Les substances solubles présentes dans l'eau gouvernent les interactions entre particules. Outre le sel, ou plus précisément la *concentration en électrolytes*, le pH a également un effet très important sur la stabilité des suspensions colloïdales : *pH* et *force ionique* sont des paramètres de premier ordre.

Stabilité des suspensions diluées

Lorsqu'une faible quantité de particules est immergée dans l'eau, celles-ci restent suspendues dans le liquide un certain temps, puis finissent par sédimenter sous l'effet de la gravité. Lorsque le temps de sédimentation est long (de l'ordre de quelques semaines à quelques mois), la suspension diluée est dite stable. Au contraire, si le temps de sédimentation est rapide (quelques minutes à quelques heures), la suspension est dite instable. La stabilité des suspensions est gouvernée par l'état de dispersion des particules : plus celles-ci sont dispersées, plus le temps de sédimentation est important (et inversement). Une suspension stable peut par exemple être déstabilisée par un agent coagulant (Fig. 4). La comparaison de la stabilité des suspensions est un moyen simple d'étudier l'état de dispersion en fonction du pH, de la salinité ou de la présence de toutes autres substances solubles.

[1] L'échantillon est éclairé de telle manière qu'aucune lumière ne puisse pénétrer dans l'objectif du microscope directement.

Viscosité apparente des suspensions concentrées

Lorsque la quantité de colloïdes devient suffisamment importante par rapport à la quantité d'eau, il se forme une suspension concentrée de plus en plus visqueuse au fur et à mesure que la teneur en matière solide augmente. Pour un rapport solide/liquide donné, la viscosité apparente change en fonction de l'état de dispersion des particules. Plus celles-ci sont dispersées, plus la suspension est fluide, et plus les particules sont coagulées, plus la suspension est visqueuse. Ainsi par exemple, une barbotine liquide peut basculer dans un état plastique par ajout d'un agent coagulant (Fig. 5). Comparer la viscosité apparente de suspensions concentrées est un autre moyen d'étudier l'état de dispersion en fonction du pH, de la salinité ou de la présence de toutes autres substances solubles. Observer la stabilité de suspensions diluées est un moyen simple pour anticiper l'effet de ces substances solubles sur la viscosité apparente des suspensions concentrées.

1.2. Interface solide/solution

La zone frontalière entre la particule solide et le liquide est une clé fondamentale pour mieux comprendre les interactions colloïdales et leur influence sur l'état de dispersion du système. En premier lieu, il est utile de s'intéresser aux propriétés de surface des particules solides avant de se préoccuper de leurs interactions avec les molécules de la phase aqueuse. L'analyse des propriétés de surface permet en particulier de faire la distinction entre les propriétés colloïdales des argiles (Van Olphen, 1963) et celle des oxydes (Jolivet et al., 1994).

Mobilité électrophorétique

Quand un champ électrique est appliqué à une dispersion colloïdale, l'observation à l'aide d'un ultramicroscope montre que les particules se déplacent vers une des deux électrodes. En 1809, seulement 9 ans après l'invention de la pile électrique par Volta, le russe Ferdinand Friedrich Reuss fut le premier à observer ce phénomène avec des argiles se déplaçant dans un champ électrique (Reuss, 1809). Si la polarité du champ électrique est renversée, les particules changent immédiatement de direction et se déplacent vers l'autre électrode. Certains colloïdes se déplacent vers l'électrode positive, d'autres vers l'électrode négative : les premiers sont chargés négativement (silice et argiles par exemple) et les autres positivement (oxydes de fer et d'aluminium). Le déplacement des particules colloïdales dans un champ électrique est caractérisé par la *mobilité électrophorétique* (rapport entre la vitesse et l'intensité du champ électrique).

Potentiel zêta

La vitesse à laquelle les particules se déplacent donne certaines informations sur leur charge électrique de surface. La mesure de cette vitesse est appelée *mesure électrocinétique*. Pour les oxydes, qui sont des particules dites à *charges variables*, cette vitesse varie avec le pH et il est même possible que les particules changent de direction pour se déplacer vers l'autre électrode lorsque l'acidité de la solution est modifiée. Autrement dit la charge électrique de surface des oxydes s'inverse avec le pH : de positive, elle devient négative si le pH augmente, ou vice-versa. Le pH où la particule s'immobilise correspond au pH où, globalement, la charge électrique s'annule. Pour être plus précis, il est important de remarquer qu'à ce pH, les charges de surface ne sont pas forcément inexistantes, car il est possible que la particule porte simultanément des charges négatives et positives en proportions égales. Ce pH est alors appelé *Point Isoélectrique* (PIE). Il est appelé *Point de Charge Nulle* (PCN) lorsqu'il correspond à une absence simultanée de charges négatives et de charges positives[2].

[2] Le terme Point Isoélectrique est généralement employé lorsque sa détermination est effectuée par électrophorèse. Le terme Point de Charge Nulle est employé lorsque sa détermination est effectué par titrage potentiométrique (voir p°41).

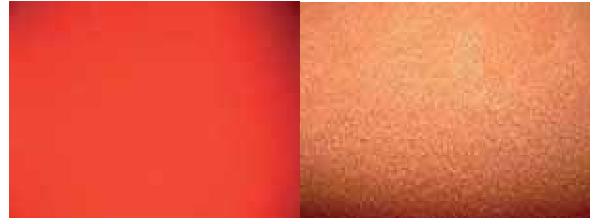


Fig. 4 – Une suspension diluée et stable d'argile dans l'eau (à droite) est déstabilisé par l'ajout d'une pincée de chaux : les argiles floculent et sédimentent en quelques dizaines de secondes.



Fig. 5 – Une boue d'argile dispersée passe de l'état liquide à l'état plastique lorsqu'une pincée de sel est ajouté : la suspension concentrée coagule.

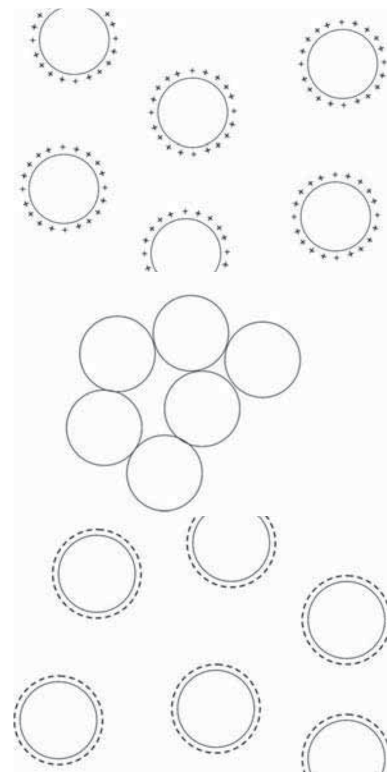


Fig. 6 – En haut : lorsque le pH est inférieur à leur Point de Charge Nulle (ou Point Isoélectrique), des particules d'oxyde métallique sont chargées positivement et se repoussent dans l'eau : la suspension est stable et dispersée. Au milieu : au PCN (ou PIE), en l'absence de charges, les oxydes s'agglomèrent : la suspension est déstabilisée et coagulée. En bas : lorsque le pH est supérieur au PCN (ou PIE), les particules chargées négativement se repoussent à nouveau : la suspension est stable et dispersée. Ceci est vrai lorsque la concentration en sel est faible.

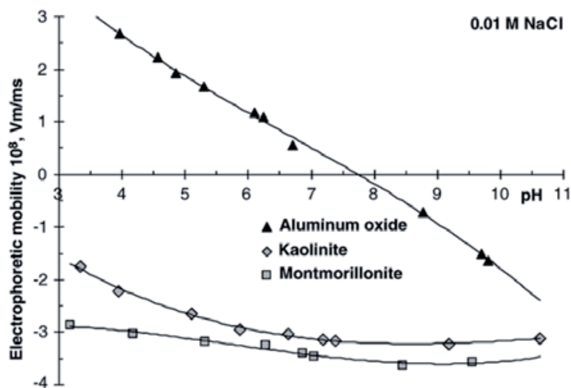


Fig. 7 – Comparaison entre la mobilité électrophorétique d'un oxyde d'aluminium et celles de deux argiles, appelées kaolinite et montmorillonite. La vitesse de déplacement des particules d'oxyde varie grandement avec le pH. Elle s'annule vers pH 8 : le déplacement des particules change de sans à ce pH, qui est le PIE. Ce comportement est typique de celui de particules à charges variables. Au contraire, la vitesse de déplacement de la kaolinite et de la montmorillonite varie peu avec le pH. Cette vitesse ne s'annule pas, ce qui met en évidence l'absence de PIE de ces systèmes. Ce comportement est typique de celui de particules à charges permanentes. D'après Tombacz et Szekeres, 2006.

A ce pH (PIE ou PCN), les particules d'oxydes coagulent (Fig. 6) sous l'effet de forces attractives qui seront définies plus loin.

La principale distinction entre les argiles et les oxydes tient au fait que l'augmentation ou la diminution du pH ne modifie pas (ou peu) la vitesse des particules argileuses dispersées dans l'eau soumises à un champ électrique (Fig. 7) : contrairement aux oxydes, la charge de surface des argiles ne varie pas (ou peu) avec le pH. Les argiles portent une *charge électrique permanente*.

Malheureusement, il n'est pas possible de déduire la quantité de charge par unité de surface (densité de charge exprimée en coulomb par mètre carré) des particules par une simple mesure électrocinétique. Il est par contre possible d'associer une vitesse de déplacement à un potentiel électrique, exprimé en volt. Lorsqu'une particule colloïdale se déplace dans un liquide, elle entraîne avec elle une enveloppe d'eau et d'ions qui bouge avec la particule. Ainsi, le potentiel électrique déduit de la mesure électrocinétique n'est pas le potentiel électrique de surface mais celui du plan de glissement entre le liquide et cette enveloppe d'eau (appelée couche compacte de Stern, voir plus loin). La position exacte de ce plan de glissement n'étant pas connue, ce potentiel, appelé potentiel zêta, représente le potentiel à une distance à priori inconnue de la surface. Cependant la mesure de ce potentiel a un intérêt pratique très important pour prédire l'état de dispersion ou de coagulation de particules à charges variables, car il est directement relié à l'intensité des forces répulsives responsables de la dispersion des particules[3]. Le potentiel zêta est de l'ordre de 10 à 100 mV en valeur absolue : lorsqu'il dépasse 50 mV, les particules d'oxyde sont généralement dispersées, et lorsqu'il est de l'ordre de 10 mV, les forces répulsives ne sont plus suffisantes pour éviter la coagulation des particules. Pour les argiles, la question est plus complexe.

Origine de la charge électrique de surface

La charge de surface d'une particule solide peut avoir deux origines.

Charge permanente des argiles

Des imperfections dans la structure cristalline de la particule peuvent être à l'origine d'une charge négative ou positive de surface. Cette situation est rare dans les systèmes colloïdaux, mais il se trouve précisément que les argiles sont des exemples de colloïdes pour lesquels la charge provient de substitutions de cations situés à l'intérieur du réseau par des cations de même taille et de valence inférieure : ce déficit de charges positives est à l'origine d'une charge négative de surface (Fig. 8), responsable de propriétés inhabituelles des mélanges argile/eau qui ne sont généralement pas rencontrés dans les systèmes colloïdaux. La manifestation la plus notable et la plus importante de ces propriétés inhabituelles est que cette charge ne peut pas être modifiée par les ions et molécules contenu dans la phase aqueuse dans laquelle la particule est immergée : cette *charge* est dite *permanente*.

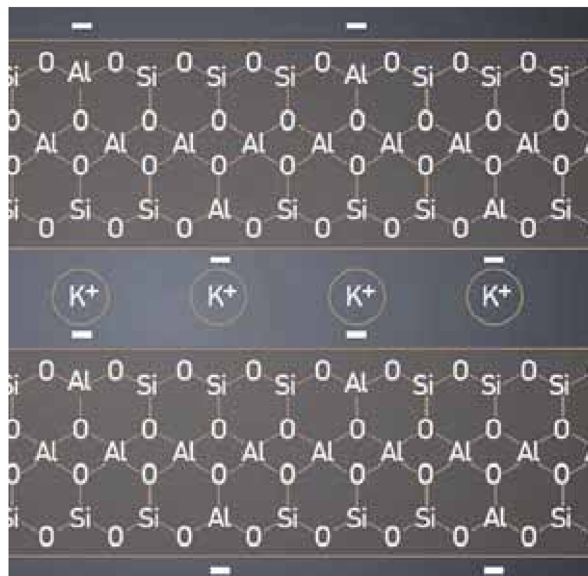


Fig. 8 – Représentation schématique de l'origine de la charge de surface de particules d'argile. La structure cristalline des feuillets est constituée d'un mélange de silicium Si^{4+} et d'aluminium Al^{3+} à l'intérieur d'une charpente d'oxygène O^{2-}. Des défauts, liés par exemple à la substitution de silicium Si^{4+} par Al^{3+}, conduisent à un déficit de charges positives à l'origine de la charge négative de surface des argiles. Ce déficit de charge, interne à la structure cristallochimique, est indépendant du pH et de la force ionique de la solution aqueuse dans laquelle est immergée l'argile. On parle de charge permanente. D'après Fontaine et Anger, 2009.

Charge variable des oxydes

Les situations les plus classiques sont celles où la charge est créée par l'adsorption préférentielle de certains ions à la surface de la particule. Cette surface réagit avec la solution aqueuse. Dans ce cas, la charge n'est pas figée : elle varie en fonction de la présence et de la concentration de ces ions de la solution. Cette charge est dite *variable*. C'est le cas des oxydes. Les surfaces cristallines des oxydes présentent généralement des sites actifs d'adsorption, car la valence des atomes d'oxygène qui sont exposés à la surface n'est pas complètement compensée comme elle l'est à l'intérieur du cristal. Ces surfaces sont faites de « liaisons brisées ». Pour les oxydes, la valence libre de ces oxygènes de surface peut être compensée par la chimisorption de protons H^+. Plus la solution s'acidifie, plus la quantité de protons chimisorbés augmente, plus la

[3] L'intensité de ces forces est proportionnelle au carré du potentiel zêta.

charge de surface devient positive (Fig. 9). Plus la solution est alcaline, plus les sites « oxygène » de surface relâchent des protons H^+ qui réagissent avec les hydroxyles OH^- de la solution pour former des molécules d'eau, plus la charge de surface devient négative. On parle alors de *propriétés acido-basiques de la surface* : celles-ci sont différentes d'un oxyde à l'autre, voire même entre plusieurs faces cristalline d'une même particule.

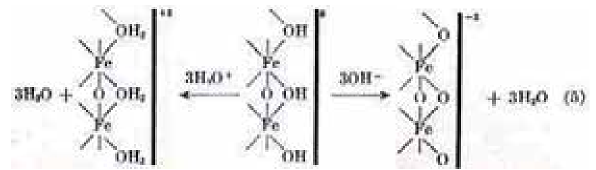


Fig. 9 – Représentation schématique de l'origine de la charge de surface de particules d'oxydes de fer. La fixation de protons sur les sites hydroxyles -OH de surface conduit à une charge positive de surface $-OH_2^+$. La désorption de protons conduit au contraire à une charge négative de surface $-O^-$. D'après Parks et De Bruyn, 1962.

Charge variable des argiles

On comprend mieux pourquoi la vitesse des oxydes dans une solution aqueuse soumis à un champ électrique varie avec le pH et pourquoi ce n'est pas (ou peu) le cas pour les argiles. Sur les grandes faces basales des argiles, le sommet des tétraèdres de silice de la couche tétraédrique est tourné vers l'intérieur du feuillet. Les trois sommets restant sont liés aux sommets des tétraèdres voisins et forment une surface plane d'oxygènes dont la valence est complète (chaque oxygène O^{2-} est lié à 2 atomes de silicium Si^{4+}, tandis que chaque atome Si^{4+} est entouré de 4 oxygènes O^{2-}) : elle ne constitue pas une surface de liaisons brisées et est peu réactive. En revanche, en bordure de feuillet, la structure cristalline plane est interrompue : les liaisons des couches octaédriques et tétraédriques sont rompues sur les bords. Le bord est donc une surface « de type oxyde » à charge variable et sa réactivité est très différente de celle des grandes faces à charge permanente. Pour la plupart des argiles, ces bords représentent un faible pourcentage de la surface totale de la particule : la mobilité électrophorétique des argiles varie peu avec le pH. Mais elle varie (Fig. 7).

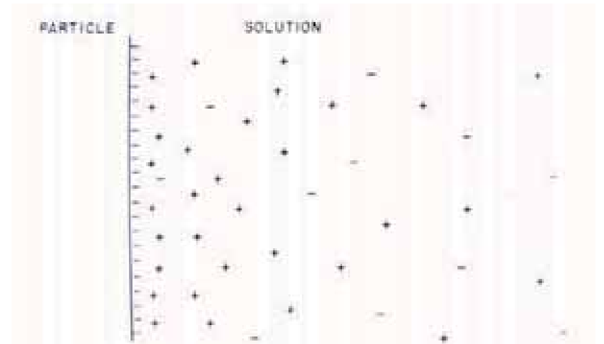


Fig. 10 – Représentation schématique de la distribution atmosphérique des contre-ions au voisinage d'une surface chargée négativement dans la couche diffuse de Gouy. Ce nuage de contre-ions gouverne les interactions entre particules. D'après Van Olphen, 1963.

Double couche électrique

Dans une dispersion colloïdale, la charge électrique de surface d'une particule doit être compensée afin d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Cet équilibre électrique est représenté par le concept de *double couche* électrique. Afin de compenser la charge de surface d'une particule, la double couche, composée de la superposition d'une première *couche compacte de Stern* (Stern, 1924) et d'une deuxième *couche diffuse de Gouy*, (Gouy, 1910 ; 1917 ; Chapman, 1913) contient une quantité équivalente de charges ioniques qui s'accumulent dans le liquide à proximité de la surface : les ions accumulés de charge opposée sont appelés contre-ions. En chimie des colloïdes, la question centrale est la suivante : quelle est l'organisation spatiale des contre-ions à proximité de la surface ?

Couche diffuse de Gouy

Les contre-ions sont attirés par la charge opposée de surface. Simultanément, ils ont tendance à diffuser vers l'intérieur de la solution, où leur concentration est plus faible. Cette situation est similaire à l'atmosphère terrestre, dans laquelle les molécules de gaz sont soumises à la compétition entre la gravité et la diffusion. L'équilibre de cette compétition donne lieu à une distribution des molécules de gaz dans laquelle leur concentration décroît graduellement avec la distance à la surface de la terre. Cette distribution est appelée une distribution « atmosphérique ». Le même type de distribution régit la configuration spatiale des contre-ions de la double couche : leur concentration à proximité de la surface est élevée et elle décroît avec la distance à la surface (Fig. 10). Ce caractère diffus de l' « atmosphère » de contre-ions a été reconnu par Gouy 1910 et Chapman 1913, qui furent les premiers à présenter une théorie sur la distribution des contre-ions. L'atmosphère de contre-ions est souvent appelée la couche diffuse ou la couche de Gouy. Pour être plus précis, la couche diffuse ne consiste pas seulement en un excès d'ions de charges opposées. Simultanément, il existe un déficit d'ions de même charge au voisinage de la surface, ces ions étant repoussés par la particule. On parle ainsi d'adsorption de contre-ions et d'adsorption négative de co-ions.

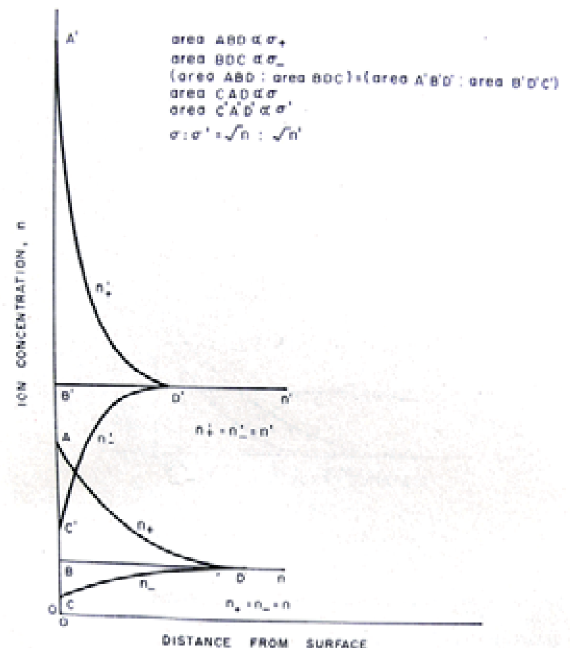


Fig. 11 – Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée pour deux concentrations en électrolytes différentes. Ce cas de figure correspond à une surface à charge variable de type oxyde. D'après Van Olphen, 1963.

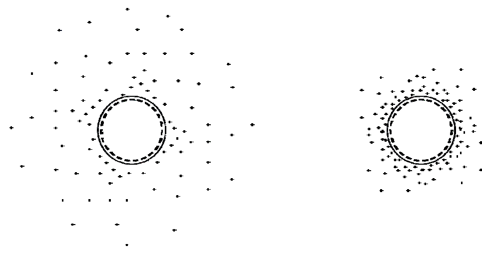


Fig. 12 – **Représentation schématique de l'épaisseur de la couche diffuse en fonction de la concentration en électrolyte. A gauche, lorsque la concentration en électrolyte est faible, l'épaisseur de la couche diffuse est importante. A droite, si la concentration en électrolyte augmente, le nuage de contre-ions et de co-ions est comprimé contre la surface.**

Approximate "Thickness" of the Electric Double Layer as a Function of Electrolyte Concentration at a Constant Surface Potential

Concentration of ions of opposite charge to that of the particle, mmol/dm³	"Thickness" of the double layer, Å	
	Monovalent ions	Divalent ions
0.01	1000	500
1.0	100	50
100.	10	5

Fig. 13 – **Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée. D'après Van Olphen, 1963.**

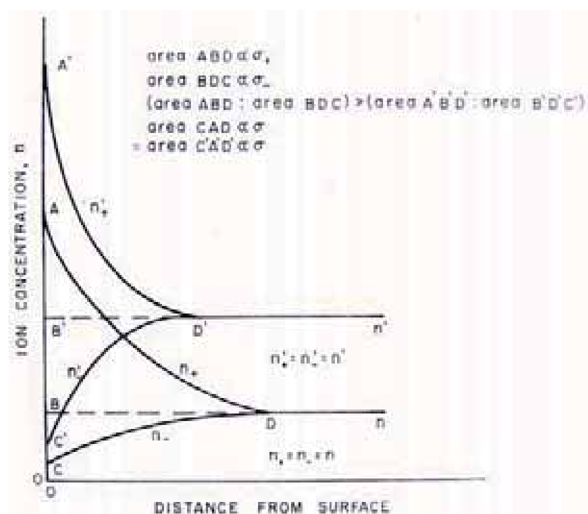


Fig. 14 – **Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée pour deux concentrations en électrolytes différentes. Ce cas de figure correspond à une surface à charge permanente de type oxyde. D'après Van Olphen, 1963.**

L'évolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée est indiquée sur la Fig. 11. La diminution exponentielle de la concentration en contre-ions avec la distance est représentée par la courbe AD, tandis que la courbe CD montre l'augmentation de la concentration des co-ions avec la distance. La ligne horizontale BD est égale à la concentration de l'électrolyte à une distance infinie de la surface. La charge diffuse nette, représentée par l'aire CAD, est égale à la somme de l'excès de contre-ions (aire BAD) et du déficit de co-ions (aire CBD).

Compression de la couche diffuse et longueur de Debye

Le calcul de la distribution des ions dans la couche diffuse en fonction de la quantité d'électrolytes dans la solution montre que l'atmosphère diffuse de contre-ions est comprimée vers la surface lorsque la concentration en électrolytes augmente (Fig. 12). Le degré de compression de la couche diffuse dépend de la valence et de la concentration d'ions de charge opposée, l'influence des ions de même signe étant comparativement faible : plus la valence et la concentration en ions de charge opposée augmentent, plus la couche diffuse est comprimée.

Le paramètre qui permet d'estimer l'épaisseur de la couche diffuse est la longueur de Debye, κ^{-1}, définit par l'équation :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{(\varepsilon\varepsilon_0 RT/2F^2 I)}$$

F est la constante de Faraday, ε est la permittivité diélectrique, ε_0 est la permittivité du vide, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et I la force ionique. La force ionique étant :

$$I = \frac{1}{2} \Sigma z_i^2 c_i$$

z_i est la valence de l'ion i de concentration c_i.

Ainsi, pour l'eau (permittivité constante) à une température donnée, l'épaisseur de la couche diffuse ne dépend que de la force ionique : elle ne dépend pas de la nature de la particule solide ni de l'intensité de sa charge surfacique. L'ordre de grandeur typique de cette épaisseur est compris entre 1 et 100 nm : l'épaisseur de la couche diffuse et les dimensions des particules colloïdales possèdent donc la même échelle de grandeur. Des valeurs approchées sont données dans le tableau ci-contre (Fig. 13) pour des concentrations différentes d'ions monovalents et divalents. La compression de la couche diffuse est également représentée sur la Fig. 11. Elle montre l'effet de l'augmentation de la concentration en électrolytes sur l'évolution des concentrations en contre-ions et co-ions avec la distance. L'augmentation de la concentration est représentée par la ligne B'D' et la compression de la couche diffuse correspond à la diminution de ce segment B'D' par rapport au segment BD. La Fig. 14 est le tracé obtenu pour une particule à charge permanente de type argile et montre la différence avec la Fig. 11, qui correspond à une particule à charge variable de type oxyde. La différence est subtile : l'aire C'A'D' est supérieure à l'aire CAD dans le cas de la Fig. 11, tandis que ces aires, qui correspondent à la charge diffuse nette, sont égales pour la Fig. 14. Cela signifie que dans le cas des particules à charge variable, l'augmentation de la concentration en électrolyte entraîne une augmentation de la charge de surface. La charge variable varie non seulement avec le pH mais aussi avec la concentration en électrolytes. Nous verrons pourquoi par la suite.

Couche compacte de Stern

Molécules d'eau à la surface des oxydes

Sur les surfaces de type oxyde, les deux ou trois couches d'eau physisorbées adjacentes à la première couche d'eau chimisorbée (Fig. 15), responsable de l'hydroxylation de surface, sont immobilisées par des couples de liaisons hydrogène avec un ordre analogue à celui qui existe dans la glace et qui persiste à

température ambiante (Jolivet et al., 1994). L'arrangement des couches d'eau disparaît avec la distance à la surface. C'est au-delà d'une distance de quelques angströms selon la nature de l'oxyde que l'on retrouve le comportement de l'eau liquide (Berube et De Bruyn, 1968b). De grandes quantités d'eau peuvent participer à la solvatation d'une surface. La taille hydrodynamique des particules (mesurée par diffusion élastique de la lumière) est souvent largement supérieure à la taille déterminée par microscopie électronique ou par diffraction des rayons X. Ainsi, des particules d'oxyde de fer α-Fe_2O_3 d'un diamètre de 8 nm mesuré par microscopie et diffraction, possèdent en suspension à pH = 2 (surface positivement chargée) un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 14 nm. Dans ces conditions, une couche d'eau de 3 nm d'épaisseur, soit 10 molécules d'eau environ, est donc entraînée par les particules dans leur mouvement dans la suspension.

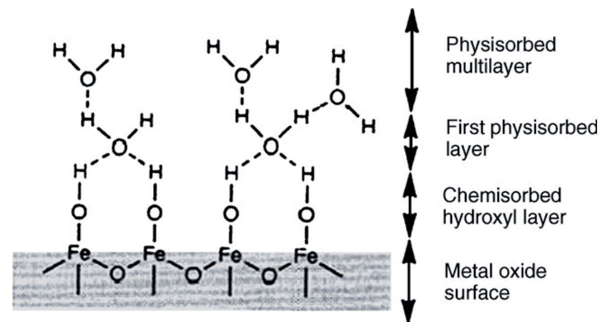


Fig. 15 – Représentation schématique de la couche d'eau chimisorbée à la surface des oxydes et des premières couches d'eau physisorbées, fortement ordonnées et reliées entre elles et à la surface par des liaisons hydrogènes. D'après Tsui et al. 2007.

Molécules d'eau à la surface des argiles

L'épaisseur de la couche d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules, est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. La polarité des grandes faces des argiles étant plus faible que celle des oxydes, leurs affinités avec l'eau est plus faible et l'épaisseur de la couche de solvatation est inférieure à celle des oxydes. L'étude quantitative de diverses argiles (Fripiat et al., 1982) montre que l'effet de la surface se limite statistiquement aux trois premières couches de molécules d'eau, soit une épaisseur d'un nanomètre environ. Dans cette couche de solvatation, la dynamique de l'eau est ralentie, mais au-delà l'eau retrouve ses propriétés thermodynamiques et dynamiques caractéristiques de l'eau « volumique » (Van Damme, 2002).

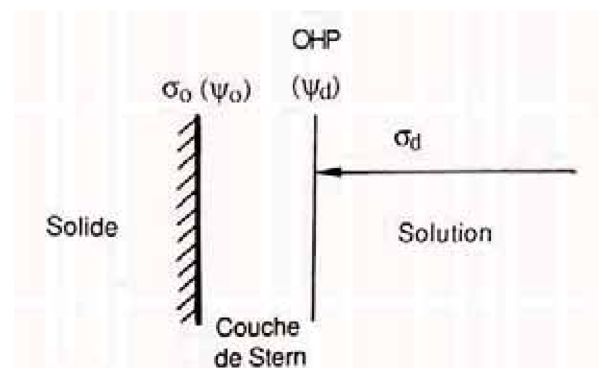


Fig. 16 – Représentation schématique du plan externe de Helmoltz (OHP) qui marque la séparation entre la couche de Stern et la couche diffuse. Cette zone, où la viscosité de l'eau est minimale, constitue le plan de glissement de la solution aqueuse lorsque la particule s'y déplace. D'après Jolivet et al., 1994.

Plan externe de Helmoltz (OHP)

Cette eau de solvatation constitue la *couche compacte de Stern*. Ses caractéristiques (épaisseur, constante diélectrique…) sont difficiles ou impossibles à déterminer expérimentalement. La zone de transition entre les couches d'eau ordonnées, dont au moins les premières sont fortement fixées sur la surface, et l'eau « liquide » est caractérisée par une zone de déstructuration de l'eau. De même que pour les ions en solution, les molécules d'eau de cette zone se trouvent sous l'influence de forces compétitives, celles dues à l'orientation imposée par la surface de la particule et celles dues aux autres molécules voisines dans la solution. C'est dans cette zone que la viscosité de l'eau est minimale et que s'effectue le « glissement » ou le « cisaillement » de la solution aqueuse lorsque la particule s'y déplace. Cette zone peut être grossièrement assimilée à un plan identifié comme le *plan externe de Helmoltz* (OHP, *Outer Helmoltz Plane*) représenté schématiquement sur la Fig. 16.

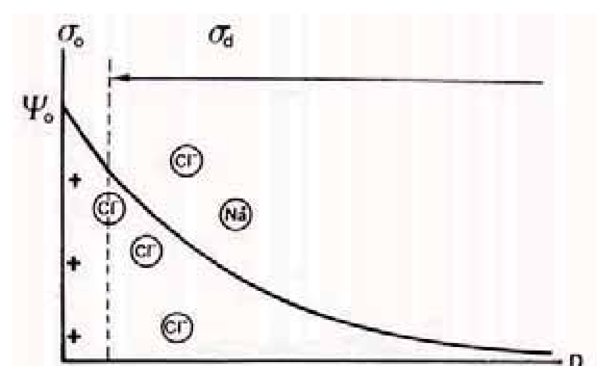


Fig. 17 – Représentation schématique de la variation du potentiel électrique avec la distance lorsque les ions présents dans la solution ne pénètrent pas dans la couche de Stern (modèle de la double couche). D'après Jolivet et al., 1994.

Adsorption spécifique d'ions dans la couche compacte de Stern

Ions inertes ou indifférents

Généralement, les ions ne peuvent pas pénétrer dans la couche compacte de Stern en raison de l'organisation des molécules d'eau au voisinage de la surface. Les ions sont alors dits *inertes* ou *indifférents*. En première approche, la couche de Stern apparaît comme une couche d'eau vide d'ions, les contre-ions *indifférents* s'adsorbant à la surface sous la forme d'une couche diffuse à partir et au-delà du plan externe de Helmoltz. Cette représentation correspond au *modèle de double couche* (Fig. 17). Dans la couche de Stern, le potentiel électrique diminue de manière linéaire avec la distance d'une valeur ψ_o à la surface à une valeur ψ_d correspondant au potentiel zêta au niveau de l'OHP. Au-delà du plan externe de Helmoltz, le potentiel diminue selon une loi exponentielle avec la distance, à l'image de la concentration des ions dans la couche de Gouy.

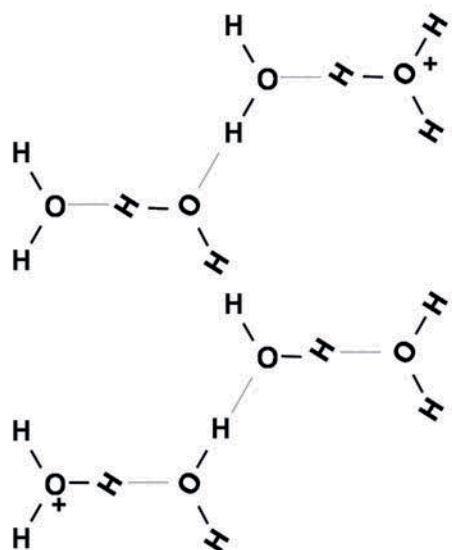


Fig. 18 – **Représentation schématique de la grande mobilité du proton dans l'eau par déplacement de la liaison hydrogène. Pour les mêmes raisons, la diffusion des hydroxyles OH- est très grande également.**

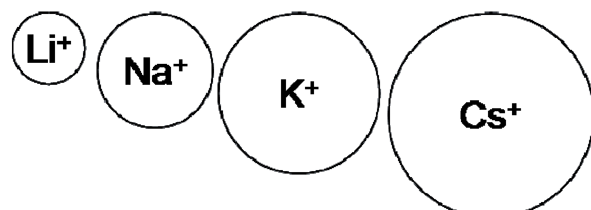


Fig. 19 – **L'affinité d'un ion monovalent avec l'eau augmente au fur et à mesure que sa taille diminue. Les petits ions Li^+ (r = 0.060 nm) et Na^+ (r = 0.095 nm) ont pour cette raison une grande énergie d'hydratation. Ils sont dits structurants. Les gros ions K^+ (r = 0.133 nm) et Cs^+ (r = 0.169 nm) ont au contraire une faible énergie d'hydratation. Ils sont dits brisants. Les premiers pénètrent dans la couche de Stern des oxydes, les deuxièmes dans celle des argiles.**

Cependant, certains ions présentent des affinités particulières avec les surfaces minérales et sont capables de pénétrer plus ou moins facilement dans cette couche compacte et très structurée de molécules d'eau : ils modifient profondément les propriétés de surface et les interactions entre particules. De manière générale, les ions multivalents pénètrent dans la couche de Stern et ne sont pas indifférents. Pour les ions monovalents, la situation est plus complexe.

Le proton

Les protons et hydroxyles possèdent la plus grande facilité à se déplacer dans la couche compacte de Stern grâce à leurs facultés à se « télétransporter » dans le liquide par déplacement de la liaison hydrogène (**Jolivet et al., 1994**). La diffusion des protons H^+ et des ions hydroxyles OH^- dans l'eau est beaucoup plus rapide que celle des autres ions. Cette particularité résulte de l'association des molécules d'eau par liaison hydrogène. Au sein de la liaison hydrogène entre deux molécules, l'atome d'hydrogène peut occuper deux positions d'énergie minimum, voisines chacune de l'un des atomes d'oxygène. Ces deux positions sont séparées par une faible barrière de potentiel que l'hydrogène peut traverser par effet tunnel (Fig. 18). L'existence d'un réseau de liaisons hydrogène dans toute la phase liquide, y compris dans la couche de solvatation des particules, permet la diffusion facile des ions H^+ et OH^- vers la surface des oxydes. Ils participent à des réactions chimiques sur les sites hydroxylés sans que la structuration particulière de l'eau au voisinage de la surface ne soit une gêne à leur déplacement (Fig. 9). De ces deux ions, seul le proton est réellement chimisorbé pour créer un site de surface -OH ou $-OH_2^+$. Les ions OH^- déprotonent des ligands de surface et forment de l'eau. Les propriétés acido-basiques des oxydes résultent ainsi de l'échange de protons entre la surface solvatée et l'eau. Les protons et hydroxyles sont responsables de la charge variable des oxydes, donc du potentiel électrostatique exercé par cette charge. Ils sont nommés IDP : Ions Déterminant le Potentiel. Pour être plus précis, on devrait dire que ce sont des ions déterminant la charge de surface.

Ions monovalents structurants ou brisants, surfaces structurantes ou brisantes

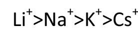
Plus les ions monovalents sont petits, tels que Na^+ ou Li^+, plus ils sont capables de « fixer » des molécules d'eau autour d'eux, autrement dit plus ils sont hydratés. Inversement, les gros ions monovalents tels que Cs^+ ou K^+ sont faiblement hydratés (Fig. 19). Entre les premiers et les deuxièmes, la faculté à pénétrer dans la couche de Stern est très différente. Curieusement, cette faculté est inversée pour les surfaces à liaisons brisées des oxydes métalliques et pour les surfaces à charges permanentes des argiles. Pour les surfaces de type oxyde (y compris les bords des argiles), les ions faiblement hydratés ne peuvent pénétrer dans la couche d'eau fortement structurée au voisinage de la surface : ils ne peuvent s'approcher de la surface au-delà du plan externe de Helmoltz.

Fig. 20 – **Tableau donnant la relation entre la chaleur d'immersion d'une surface et la séquence d'adsorption Li^+ – Na^+ – K^+ – Cs^+. D'après Dumont et al, 1990a.**

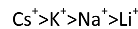
Relation between the Heat of Immersion of a Surface and the Experimental Adsorption Sequence of the Alkali Metal Cations

Solid	Heat of immersion (J/m^2) (19)	Schematic sequence	Investigators
AgI	Low	$Cs^+ > Li^+$	Bijsterbosch–Lijklema (20)
Hg	Low	$Cs^+ > Li^+$	Grahame (9)
C (graphite)	0.048–0.056	$Cs^+ > Li^+$	Kolthoff (21)
SiO_2 (amorphous)	0.088–0.182	$Cs^+ > Li^+$	Tadros–Lijklema (22)
TiO_2	0.550	$Li^+ > Cs^+$	Bérubé–de Bruyn (13) Sprycha (23) Yates–Healy (24)
Fe_2O_3	0.530	$Li^+ > Cs^+$	Breeuwsma–Lijklema (5) Dumont–Watillon (4)
Al_2O_3	0.773	$Li^+ > Cs^+$	Weiser (25) Dumont *et al.* (26)

Au contraire, les ions de petites tailles à forte énergie d'hydratation (Li^+ et Na^+) manifestent une affinité particulière pour la couche de solvatation des oxydes. Ce sont eux qui pénètrent le plus facilement dans la couche compacte de Stern des oxydes métalliques, car ils ont tendance à préserver l'ordre local de cette zone. Les molécules d'eau, peu mobiles au voisinage de la surface, compensent leur perte d'entropie par une augmentation de l'énergie de liaison avec les cations les plus fortement hydratés. Les alcalins, par exemple, sont adsorbés sur les surfaces d'oxydes négativement chargées selon la séquence (**Berube et De Bruyn, 1968b ; Dumont et al 1990a**) :


$Li^+>Na^+>K^+>Cs^+$

Pour les argiles de type 2 :1 au contraire, l'affinité pour la surface de ces cations suit l'ordre inverse (**Bergaya et al., 2006**):


$Cs^+>K^+>Na^+>Li^+$

Cette préférence est d'autant plus marquée que la charge du feuillet est importante et que les substitutions sont tétraédriques.

Pour comprendre cette inversion, il faut s'intéresser à la fois à la structure de l'eau au voisinage des ions et au voisinage des surfaces. Un ion en solution interagit avec les molécules d'eau, ce qui conduit à une modification de la structure locale du solvant. Si les forces entre l'ion et les molécules d'eau sont plus grandes que celles entre deux molécules d'eau, l'ion modifie la structure primitive de l'eau par la rupture de liaisons hydrogène et la réorganisation de nombreuses couches de solvant autour de lui selon une structure complètement différente de celle qui existe dans le liquide pur (**Jolivet et al., 1994**). Un tel comportement est caractéristique des plus petits ions monovalents, comme Na^+ mais surtout Li^+, et de tous les ions multivalents. Ces ions sont dits *structurants*. Inversement, les ions monovalents de plus grande taille, comme K^+ mais surtout Cs^+, développent avec l'eau des interactions suffisamment fortes pour rompre localement les liaisons hydrogènes, mais ils ne parviennent pas à remobiliser autour d'eux une sphère d'hydratation importante. La perte de la structure primitive de l'eau n'est pas compensée par une restructuration des molécules d'eau autour de l'ion. Ces ions sont dits *déstructurants* ou *brisants*. Si l'on considère les interactions entre anions et cations, bien que les forces électriques soient les plus importantes, des forces de nature entropique à très courte distance, liée à la structuration de l'eau autour de chacun des ions, peuvent se surimposer aux interactions électriques (**Dumont et al, 1990a ; Frank, 1964**). Ces forces de nature entropiques sont attractives si les ions exercent le même effet structurant ou déstructurant sur les molécules d'eau avoisinantes, répulsives dans le cas inverse. Le même mécanisme gouverne les interactions entre un ion et une surface, considérée alors comme un « macroion » capable d'intensifier ou de briser la structure de l'eau à son voisinage (**Dumont et al, 1990a ; Berube et De Bruyn, 1968b**). Ainsi les ions structurants seront plus adsorbés sur les surfaces structurantes, tandis que les ions brisants préfèreront les surfaces brisantes. De la même manière que les ions structurants possèdent une grande énergie d'hydratation, il existe un parallèle entre le pouvoir structurant des surfaces et leur chaleur d'hydratation. Cela équivaut à dire que les ions qui ont une grande énergie d'hydratation seront plus adsorbés par les surfaces à grande énergie d'hydratation, et inversement. Les surfaces qui présentent une faible chaleur d'hydratation présentent la séquence (Cs+>Li+) typique de l'effet brisant, tandis que les surfaces de grandes chaleurs d'immersion présentent la séquence (Li+>Cs+) typique de l'effet structurant (**Fig. 20**). La transition entre les deux comportements correspond à des chaleurs d'immersion comprises entre 0.3 et 0.4 J/m^2. Les argiles 2 :1 ont une faible chaleur d'immersion en comparaison des oxydes de fer et d'aluminium. Les gros ions (Cs+, K+) pénètrent dans la couche compacte de Stern des argiles 2 :1, tandis que les petits ions (Na+, Li+) pénètrent dans celle des oxydes de fer et d'aluminium.

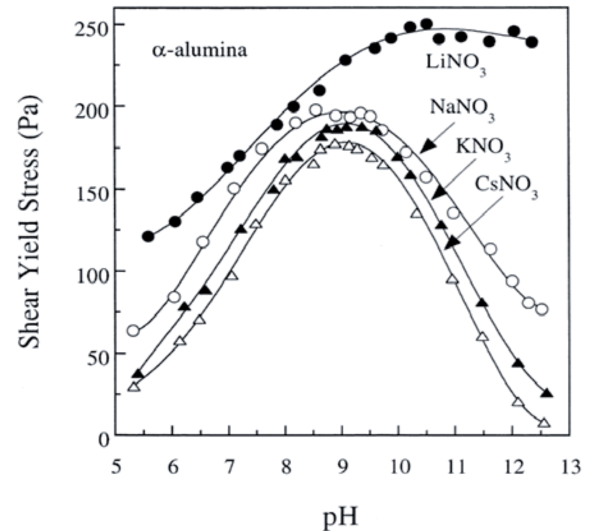


Fig. 21 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du pH, tracées pour plusieurs nitrates de cations monovalents différents (concentration 1,0 M). D'après Johnson et al., 2000.

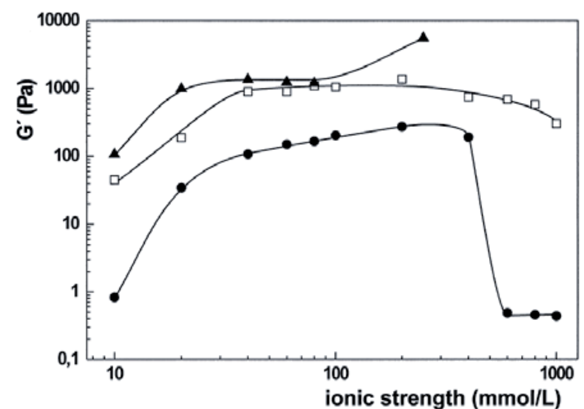


Fig. 22 – Module d'élasticité de suspensions de montmorillonite (argile gonflante) en présence de NaCl (●), KCl (□), CsCl (▲). D'après Abend et Lagaly, 2000.

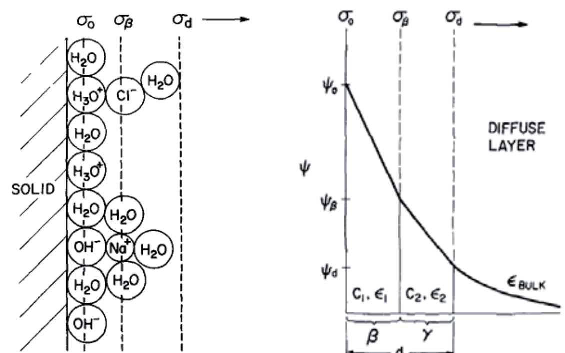


Fig. 23 – Prise en compte de l'adsorption spécifique d'ions dans la couche de Stern à la base du modèle de la triple couche. A gauche : Représentation schématique de l'interface d'un oxyde montrant la position sur un plan idéal (situé entre la surface et le plan externe de Helmoltz) de contre-ions ayant pénétrés dans la couche de Stern. A droite : représentation schématique de la distribution de la charge sur un surface plane idéalisée et diminution du potentiel avec la distance. D'après Davis et al. (1978).

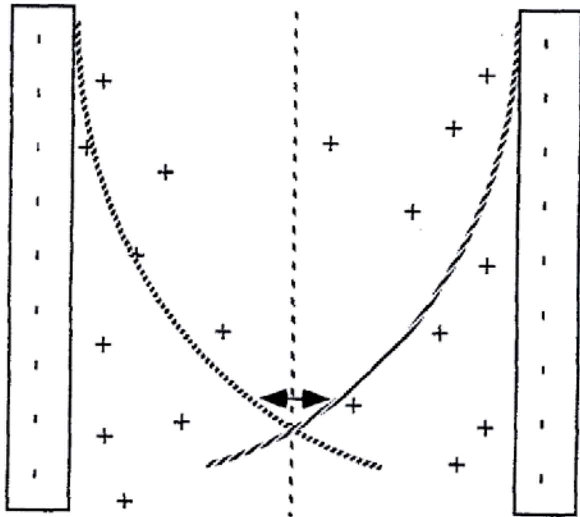


Fig. 24 – Représentation schématique du recouvrement des couches diffuses de deux surfaces chargées qui se font face et de la force répulsive osmotique qu'il provoque. D'après McBride (1997).

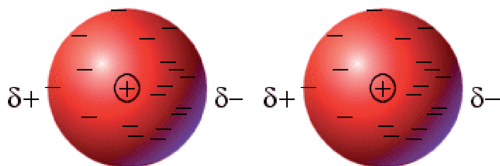


Fig. 25 – La répartition des électrons dans un atome n'est pas uniforme, de sorte que chaque atome comporte à chaque instant un pôle + et un pôle -. Lorsqu'un second atome s'approche à faible distance, ces pôles instantanés interagissent et les atomes s'attirent : il s'agit de la principale contribution aux forces de Van der Waals, dont l'intensité croît très rapidement quand la distance entre atomes diminue.

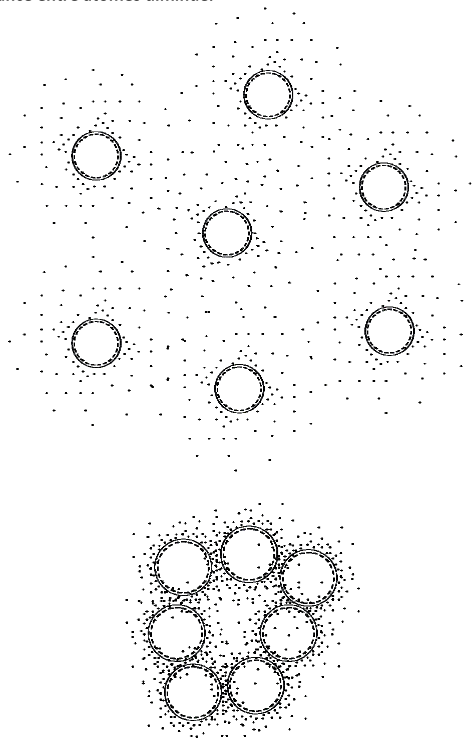


Fig. 26 – Haut : lorsque la concentration en électrolyte est faible, l'épaisseur des nuages de contre-ions qui entourent des particules chargées est suffisamment importante pour empêcher les particules de se rapprocher. Bas : lorsque concentration en électrolyte est élevée, le nuage de contre-ions est comprimé à la surface des particules : les surfaces peuvent se rapprocher à des distances suffisamment faibles pour que la force de Van der Waals fasse coaguler les particules.

L'ordre d'inversion de préférence à l'égard des cations monovalents se traduit directement par une inversion des propriétés macroscopiques des mélanges oxydes/eau et argile/eau en fonction de la présence d'ions structurants ou brisants (Fig. 21 et Fig. 22). Pour un oxyde d'aluminium (Fig. 21), à concentration en électrolyte équivalente, la contrainte d'écoulement est plus importante en présence d'ions structurants (Li, Na) qu'en présence d'ions brisants (K, Cs). Inversement, le module élastique d'une suspension argileuse (Fig. 22) est plus élevé en présence d'ions brisants (Cs, K), qu'en présence d'ions structurants (Na). En d'autres termes, les contre-ions qui pénètrent dans la couche de Stern ont un pouvoir coagulant supérieur. Ils forment un écran de charges opposées à la charge de surface : tout se passe comme si les contre-ions situés dans la couche diffuse « voyaient moins » la charge de surface. Le potentiel zêta et les interactions répulsives entre particules sont diminués. Le modèle de la triple couche de Davis et al. (1978) affine le modèle de la double couche en prenant en compte ces phénomènes d'adsorption spécifique dans la couche de Stern (Fig. 23).

1.3. Interactions entre particules

Dans une dispersion de particules colloïdales dans l'eau, des forces attractives et répulsives (Van Damme, 2002) sont en compétition et définissent la nature des interactions entre les particules. Si les forces attractives l'emportent, les particules s'agrègent. Dans le cas inverse, les particules se repoussent et restent dispersées.

Force répulsive osmotique

Lors de la rencontre de deux particules de même charge, leurs couches diffuses se recouvrent (Fig. 24). Il s'en suit une force répulsive qui s'oppose à l'interpénétration des atmosphères de contre-ions identiques. Cette force répulsive est de nature entropique. Le recouvrement des couches diffuses augmente la concentration en contre-ions dans tout l'espace séparant les particules. L'eau, pour qui la situation la plus favorable est toujours celle du mélange maximal, cherche à diluer cet espace localement trop riche en ions. Elle afflue entre les surfaces pour homogénéiser la solution et provoque l'écartement des particules : cette « pression osmotique » est responsable de la force répulsive de double couche.

Force attractive de Van der Waals

Pour s'opposer à cette force répulsive, il existe une force toujours présente et toujours attractive : la force de Van der Waals. L'universalité de cette force quelles que soient les matières, les particules et les surfaces considérées tient à l'universalité du phénomène dont elle tire son origine : les fluctuations du nuage électronique autour du noyau de l'atome (Fig. 25). Un atome est constitué d'un très petit noyau central chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons en mouvement chargés négativement. Si l'on pouvait prendre une sorte de photographie instantanée du système, on noterait que les électrons ne sont pas uniformément répartis autour du noyau : il se crée donc à chaque instant un pôle positif et un pôle négatif distincts – un dipôle instantané. Lorsque deux atomes se trouvent à une distance inférieure au nanomètre (dix fois la taille d'un atome en gros), le dipôle instantané de l'un interagit avec celui de l'autre. Il en résulte une force attractive n'agissant qu'à très courte portée : c'est la principale origine des forces de Van der Waals, qui s'exercent également entre molécules. Leur intensité devient très forte à courte distance : deux surfaces idéalement planes à l'échelle moléculaire colleraient ainsi instantanément si elles étaient mises en contact. Afin de rivaliser avec la force répulsive de double couche, l'intensité de cette attraction doit être du même ordre de grandeur. A première vue, les forces de Van der Waals peuvent sembler trop faibles dans la mesure où elles sont de très courte portée et qu'elles décroissent très rapidement avec la distance pour une paire d'atome : l'énergie attractive est inversement proportionnelle à la puissance six de la distance de séparation. Il

faudrait donc pouvoir amener les particules à des distances extrêmement faibles pour que l'intensité de ces forces soit suffisante pour rendre le bilan attractif. Toutefois, cette attraction entre des paires d'atomes est additive. Ainsi l'attraction entre deux surfaces contenant un très grand nombre d'atomes est égale à la somme de toutes les forces attractives entre chaque atome d'une particule et chaque atome de l'autre particule. La somme de ces interactions mène non seulement à une force totale plus grande mais aussi à une diminution moins rapide avec l'augmentation de la distance. Pour deux surfaces suffisamment larges, la force attractive décroît avec le carré de la distance.

Compression de la couche diffuse et bilan des forces

De manière qualitative, le bilan des forces peut s'expliquer de la manière suivante. Les forces de Van der Waals ne sont efficaces que si les particules sont suffisamment proches, de l'ordre de quelques nanomètres environ. Lorsque la concentration en ions est faible, l'épaisseur de la couche diffuse de contre-ions est de l'ordre de 100 nanomètres. Elle empêche les particules de s'approcher à une distance suffisamment faible pour être soumises efficacement à l'attraction de Van der Waals : les particules se repoussent fortement. Si la concentration en électrolyte augmente, l'atmosphère de contre-ions est comprimée, et les particules peuvent s'approcher à une distance suffisante pour que l'intensité des forces de Van der Waals dépasse celle des forces répulsives de double couche : les particules s'agglomèrent (Fig. 26).

Adsorption de contre-ions dans la couche de Stern et bilan des forces

Les contre-ions qui pénètrent dans la couche de Stern font écran à la charge de surface. Pour un ion situé dans la couche diffuse, tout se passe comme si la charge de surface diminuait. Les contre-ions présents dans la couche de Stern diminuent à la fois le potentiel de Stern et la concentration en ions dans la couche diffuse. Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une suspension colloïdale, l'intensité de la force répulsive osmotique est d'autant plus réduite que les contre-ions sont capables de pénétrer dans la couche diffuse (Fig. 23).

Théorie DLVO : osmose vs. Van der Waals

Sous l'effet des forces répulsives osmotiques, les particules se repoussent. De l'énergie doit être apportée pour rapprocher les particules à une certaine distance. Cette quantité de travail est l'énergie répulsive ou le potentiel répulsif à une distance donnée. Lorsque le potentiel répulsif V_R est tracé en fonction de la distance, une courbe de potentiel est obtenue. Le potentiel répulsif décroît de manière exponentielle avec la séparation des particules. Sur la Fig. 27, trois courbes de potentiel répulsif sont tracées pour une même particule mais pour trois concentrations en électrolytes différentes (faible, moyenne et élevée). En raison de la compression de la couche diffuse lorsque la concentration augmente, les forces de répulsions sont considérablement réduites. Les forces attractives de Van der Waals conduisent à un potentiel attractif V_A qui décroît avec le carré de la distance. Sur la Fig. 27, ce potentiel est tracé en fonction de la distance. Comme souligné précédemment, cette interaction attractive est indépendante du milieu et elle reste la même lorsque la concentration en électrolyte varie.

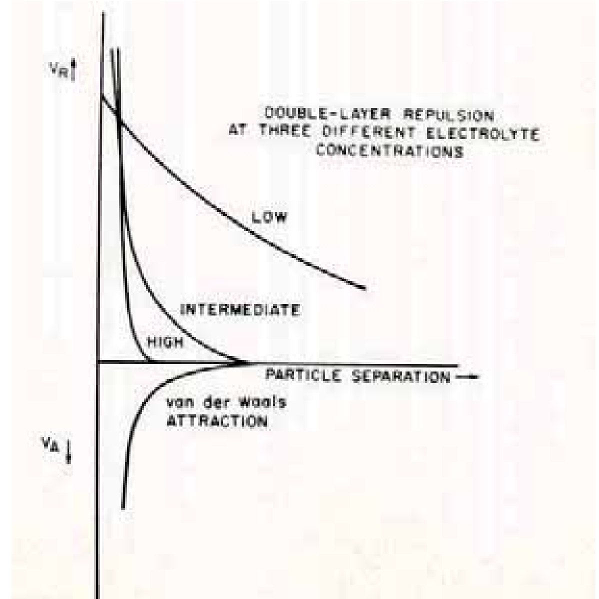


Fig. 27 – Energie répulsive V_R osmotique de double couche pour 3 concentrations différentes en électrolytes. L'energie attractive V_A de Van der Waals ne varie pas avec la concentration en électrolytes. D'après Van Olphen, 1963.

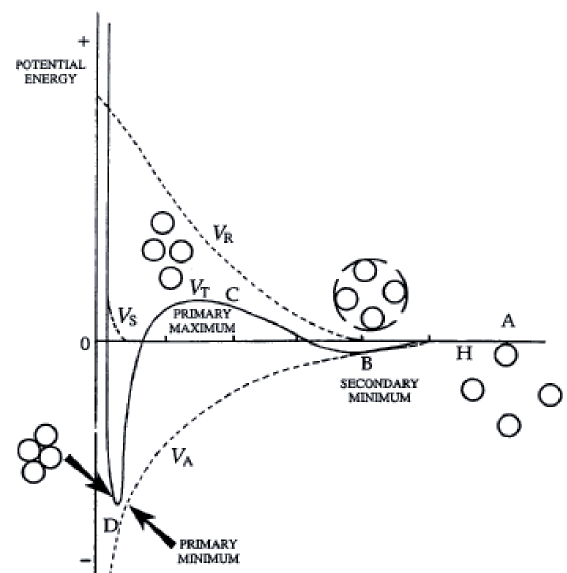


Fig. 28 – Lorsque la somme de l'énergie répulsive V_R et de l'énergie attractive V_A est tracée, l'énergie d'interaction totale V_T est obtenue (ici pour une faible concentration en sel). La courbe obtenue présente un minimum primaire très attractif lorsque les particules sont proches : les forces de Van der Waals sont alors beaucoup plus importantes que les forces répulsives osmotiques. Pour des distances plus élevées, on observe un maximum primaire : cette barrière énergétique répulsive empêche les particules de se rapprocher et de « tomber » dans le minimum primaire. Un second minimum, très léger, maintient les particules à une certaine distance les unes des autres. Sur cette courbe, l'énergie répulsive d'hydratation Vs, qui n'agit qu'à très courte distance, est aussi représentée. D'après Islam et al. 1995.

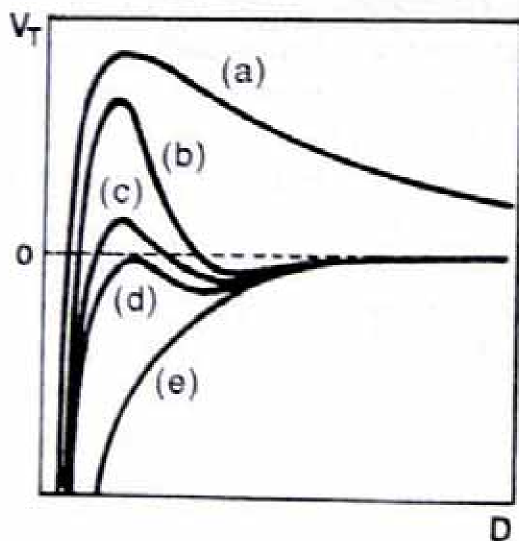


Fig. 29 – Représentation schématique de l'énergie totale d'interaction en fonction de la distance pour 5 concentrations en électrolytes différents de plus en plus élevées en allant de (a) à (e). Plus la barrière énergétique est élevée, plus le système est dispersé. Dès qu'elle disparaît, les particules floculent rapidement pour « se loger » dans le minimum primaire. D'après Jolivet et al., 1994.

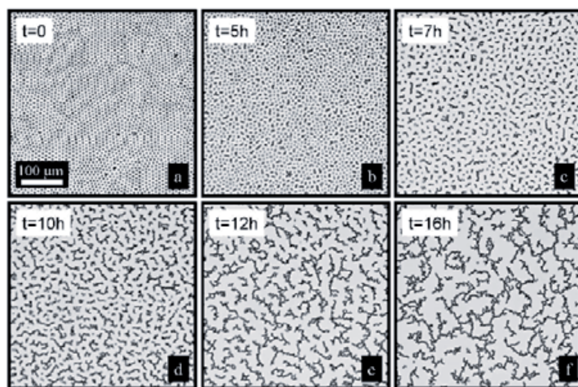


Fig. 30a – La vidéo en microscopie est ici utilisée pour étudier l'agrégation spontanée d'une couche plane de particule sous l'effet de l'agitation thermique. D'après Masschaele et al. (2009).

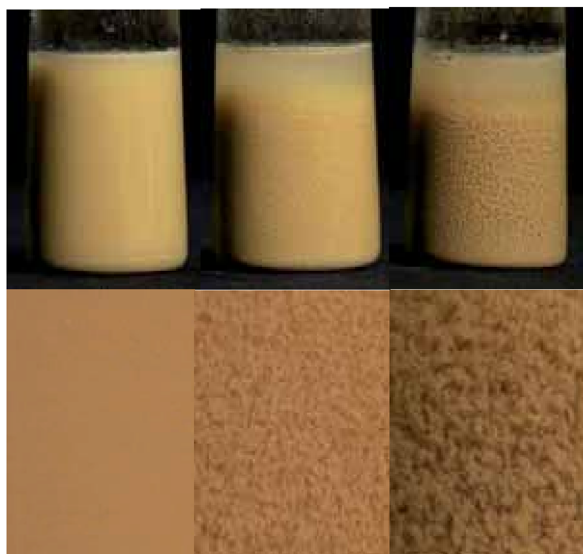


Fig. 30b – Comparaison de la taille des flocs dans une suspension d'argile dans l'eau pure (à droite), quelques minutes après avoir ajouté une pincée de chaux (au milieu), 24 heures plus tard. Pour les 3 gros plans du bas, la largeur de l'image est environ égale à 1 cm.

La somme des énergies attractive et répulsive, le potentiel total V_T, est tracée sur la Fig. 28 pour une faible concentration en électrolyte. La courbe obtenue présente deux minimums, négatifs et correspondant à une interaction attractive, et un maximum, positif et correspondant à une interaction répulsive. Il apparaît clairement que le caractère attractif ou répulsif des interactions entre particules dépend de la distance de séparation. Le maximum constitue une barrière d'énergie qui empêche les particules de se rapprocher à de plus courtes distances : plus elle est élevée, plus les particules se repoussent et sont dispersées. Sur la Fig. 29, le potentiel total est tracé pour différentes concentrations en électrolytes : les courbes a, b, c, d et e sont obtenues pour des concentrations de plus en plus élevées. Il est logique que l'allure des courbes soit différente puisque l'énergie attractive reste constante tandis que l'énergie répulsive varie. Les courbes obtenues à faibles et moyennes concentrations (a, b et c) présentent un minimum d'attraction à très courte distance et un maximum de répulsion pour des distances plus importantes. Cette barrière énergétique est complètement absente pour de fortes concentrations en électrolytes : l'attraction prédomine à n'importe quelle distance et les particules coagulent rapidement.

Barrière énergétique, temps et température

Dans ce dernier cas, si deux particules se rapprochent grâce à leur mouvement brownien, elles s'agglomèrent. La vitesse à laquelle le mécanisme d'agglomération se produit peut être calculée à partir de la théorie de la diffusion. Cette vitesse est maximale dans cette configuration et l'on parle de *coagulation rapide*. Elle ne dépend que de la diffusion, bien que l'attraction qui reste dominante à grande distance accélère légèrement le phénomène. Toutefois, même lorsque les particules se repoussent, le mouvement brownien et les collisions entre particules qui en résultent peuvent donner suffisamment d'énergie aux particules pour passer par-dessus la barrière énergétique. Si on laisse suffisamment de temps à des particules dispersées, elles finissent par s'agglomérer. Le processus de coagulation ne s'annule jamais complètement : il est ralenti à tel point que des semaines ou des mois peuvent passer avant qu'il soit perceptible. La coagulation est donc un phénomène cinétique. Dans une suspension diluée, les flocs grandissent au fur et à mesure que le temps s'écoule (Fig. 30a et Fig. 30b). Dans une suspension concentrée, partant d'un état dispersé, la suspension coagule peu à peu et un seuil d'écoulement peut apparaître (Fig. 31). L'aspect cinétique est lié au mouvement brownien, donc à la température.

Force d'hydratation : une autre force répulsive

Certains colloïdes comme la silice ne sont pas déstabilisés en présence de fortes concentrations en sel, alors que, selon la théorie DLVO, les forces attractives de Van der Waals devraient être les seules à opérer. Ceci a mené à l'hypothèse qu'une autre force répulsive existe en plus de la force osmotique de double couche. Elle est appelée force structurelle du solvant. Cette force résulte de l'hydration des groupes de surface des particules ainsi que de celle des contre-ions. Lorsque deux particules se rapprochent suffisamment près, une force répulsive apparaît liée à l'énergie nécessaire pour transférer les molécules d'eau de la couche d'hydratation vers la solution, provoquant la déshydratation de la surface. Ces interactions sont de très courte portée et ne deviennent significatives que pour des séparations de moins de 10 nm. Elles sont notées V_s sur la Fig. 28.

Force de corrélation ionique : une autre force attractive

En l'absence de charge de surface, il ne peut y avoir de force répulsive osmotique. Ainsi, les feuillets de l'argile appelée kaolinite, neutres, ne se séparent pas lorsqu'ils sont immergés dans l'eau. Le phénomène d'osmose augmente avec la charge de surface. C'est pourquoi les feuillets des argiles appelés smectite, chargés négativement, se repoussent dans l'eau : la smectite est une argile

gonflante. Mais comment expliquer que les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus ? Pourquoi les illites, qui ont une charge nettement supérieure à celles des smectites, ne gonflent pas ? Si les forces attractives de Van der Waals ne dépendent pas de la charge de surface et que les forces répulsives osmotiques augmentent avec cette charge, il faut faire appel à une autre force attractive pour répondre à ces questions. Un peu à la manière du nuage des électrons autour des noyaux des atomes, les atmosphères de contre-ions autour des particules colloïdales fluctuent. Lorsque deux surfaces chargées se rapprochent, ces atmosphères interagissent par un mécanisme analogue à celui des forces de Van der Waals, connu sous le nom corrélation ionique (Fig. 32). Cette force attractive devient notable en dessous de 4 nm. Elle augmente avec l'intensité des fluctuations, qui augmente avec la densité de charge de surface et la charge des contre-ions. Ceci explique pourquoi les smectites de fortes charges gonflent moins que celles de basses charges et pourquoi les illites ne gonflent pas.



Fig. 31 – Une boue d'argile dispersée a été coulée à l'état liquide. Quelques jours plus tard, la boue a gélifié et un seuil d'écoulement important est apparu.

1.4. Observations macroscopiques

Vitesse de sédimentation

Lorsque les particules coagulent sous l'effet d'interactions attractives, les agglomérats formés, appelés flocs, sont visibles à l'œil nu et ils sédimentent rapidement : la suspension est déstabilisée. La suspension initiale, mélange homogène et trouble de particules dans l'eau, est séparée en un sédiment surmonté d'une solution claire et sans particule. La vitesse de sédimentation augmente avec la taille des agrégats formés. Cela est clairement visible dans une série de tubes à essais dans lesquels des quantités de sel de plus en plus importantes sont ajoutées à une même suspension d'argile (Fig. 33). Les tubes sont agités et laissés au repos pendant un temps choisi de manière arbitraire. Au bout de cette période, les solutions les plus diluées en électrolyte (à gauche de l'image) sont toujours en suspension, bien que le front de sédimentation soit de plus en plus bas à mesure que la quantité de sel augmente. Les suspensions les plus concentrées (à droite de l'image) ont sédimenté. Cet essai est appelé *test de floculation en série*. Il sert à déterminer la concentration minimale d'électrolyte qui provoque la floculation d'une dispersion colloïdale en un temps donné. Ce minimum de concentration est appelé la *concentration critique de coagulation* (c.c.c.). La c.c.c. mesurée est comprise entre une limite inférieure et une limite supérieure. Il est possible d'améliorer la précision de la mesure à l'aide d'un deuxième test où la concentration en électrolyte varie avec de plus petits écarts situés entre les limites établies précédemment. Bien que le temps soit choisi de manière arbitraire, cet essai extrêmement simple permet de comparer le pouvoir floculant de différents électrolytes sur des particules colloïdales de manière très sensible. Les résultats n'ont qu'une importance relative, pour comparer des électrolytes. Cet essai a permis de mettre en évidence le phénomène suivant : plus la valence des contre-ions augmente, plus leur pouvoir floculant augmente et plus basse est leur c.c.c. Cette règle dite de *Schulze-Hardy* est valable pour les électrolytes *inertes* ou *indifférents*, c'est-à-dire qui ne pénètrent pas facilement dans la couche de Stern. Voici l'ordre de grandeur des c.c.c observées (Van Olphen, 1963):

- 25 -150 mmol/l pour les ions monovalents
- 0,5 – 2,0 mmol/l pour les ions divalents
- 0,01 – 0,1 mmol/l pour les ions trivalents

Il faut donc environ 1000 fois plus d'ions monovalents que d'ions trivalents pour déstabiliser une suspension. Ceci explique pourquoi une poignée de chaux jetée dans l'eau trouble d'un puit permet de la clarifier (Fig. 3 et Fig. 4): le cation Ca^{2+} possède un bon pouvoir floculant vis-à-vis des colloïdes négatifs tels que les argiles. Le traitement des eaux exploite également ce principe lors du processus de coagulation floculation.

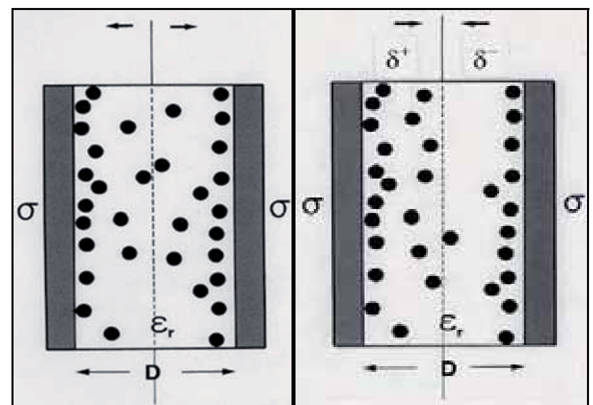


Fig. 32 – On considère souvent comme allant de soit que deux couches électriques se faisant face (ici, deux surfaces négatives associées chacune à son nuage d'ions positifs) se repoussent, pour des raisons électrostatiques. C'est le cas pour les smectites, pour lesquelles le nuage cationique confiné entre les deux surfaces chargées exerce une pression sur celles-ci qui les repousse : c'est la pression osmotique responsable du gonflement en présence d'eau (schéma de gauche). Pourtant lorsque la charge de surface de l'argile ou la valence du contre-ion augmente, le bilan électrostatique peut devenir attractif. Pour comprendre pourquoi il faut considérer l'aspect dynamique et fluctuant des ions et des molécules d'eau. Les cations entre les surfaces sont en mouvement permanent. Si en première approche, les deux moitiés d'un tel système sont bien symétriques en moyenne, une « photographie » instantanée montrerait un déséquilibre des charges entre les deux moitiés du système qui peut conduire à des interactions attractives. D'après Van Damme, 2002.



Fig. 33 – Test de floculation en série. Des quantités croissantes (de gauche à droite) de sel sont placées dans une série de tubes à essais contenant une suspension d'argile. Plus la concentration en sel augmente, plus les particules sont floculées, plus la suspension sédimente rapidement. D'après Van Olphen, 1963.

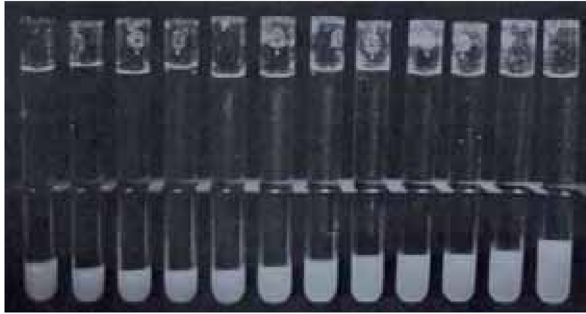


Fig. 34 – Mêmes suspensions que dans la figure précédente au bout de quelques semaines, lorsque toutes les suspensions ont sédimentées. Celles qui ont floculés et qui ont sédimenté le plus rapidement (à droite) sont celles qui présentent la plus grande hauteur de sédiment. Inversement, les suspensions les plus stables, qui ont mis le plus de temps à sédimenter (à gauche), présentent de faibles hauteurs de sédiment. D'après Van Olphen, 1963.

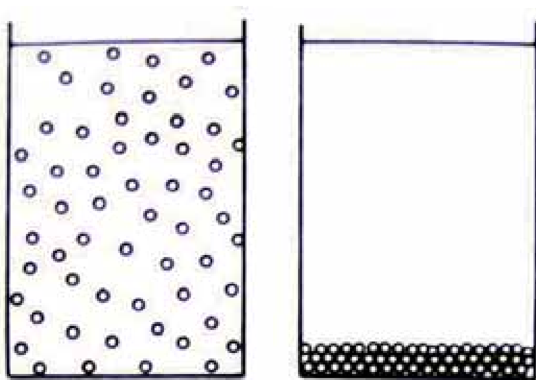


Fig. 35 – Représentation schématique du sédiment obtenu lorsque la suspension est correctement dispersée. D'après Van Olphen, 1963.

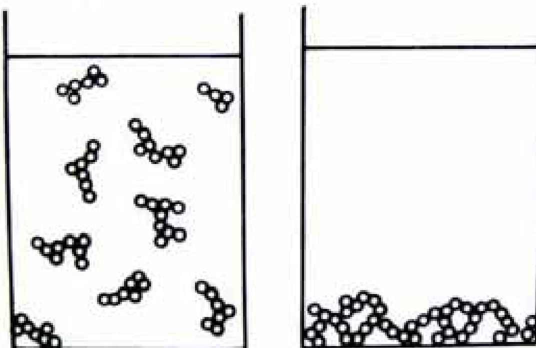


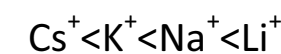
Fig. 36 – Représentation schématique du sédiment obtenu lorsque la suspension est floculée. D'après Van Olphen, 1963.



Fig. 37 – Représentation schématique des hauteurs de sédimentation obtenues pour une série de suspension d'alumine à différents pH. D'après Gürel et Altun, 2009.

Les particules en suspension sont coagulées à l'aide de sels très efficaces, appelés coagulants, contenant des cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}). Ces observations s'accordent bien avec la nature des forces attractives et répulsives en présence. D'une part, plus la valence des ions augmente, plus l'atmosphère de contre-ions est comprimée et plus les forces de répulsions osmotiques diminuent. D'autre part, les forces attractives de corrélation ionique augmentent avec la valence des contre-ions.

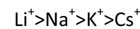
Concernant le pouvoir floculant des cations monovalents, la séquence est inversée pour les argiles et les oxydes de fer et d'aluminium. Pour les argiles, la ccc de ces cations augmente selon la séquence :



$$Cs^+<K^+<Na^+<Li^+$$

Ceci signifie que, pour les argiles, le pouvoir coagulant du césium est bien plus élevé que celui du lithium.

Tandis que pour les oxydes de fer et d'aluminium, elle augmente selon la séquence :



$$Li^+>Na^+>K^+>Cs^+$$

Ces séquences correspondent à l'adsorption préférentielle de ces cations dans la couche de Stern des oxydes et des argiles, déjà discutée précédemment : plus un cation pénètre facilement dans la couche de Stern, plus il « fait écran » à la charge négative de surface, plus le potentiel zêta et la concentration en contre-ions dans la couche diffuse diminuent, plus les forces répulsives osmotiques diminuent, plus son pouvoir floculant est important.

Hauteur de sédimentation

Au bout d'un temps suffisamment long, toutes les suspensions colloïdales finissent par sédimenter, y compris les dispersions stables. Dans la même série de tubes à essais utilisée pour le test de floculation en série, il est alors possible de comparer les volumes des sédiments (Fig. 34). Généralement, les suspensions floculées forment des sédiments plus volumineux que les suspensions stables : la séquence de vitesses de sédimentation suit l'ordre de la séquences des hauteurs de sédiments. Lorsque les particules individuelles d'une suspension défloculée atteignent le bas du récipient, elles peuvent glisser et rouler les unes par rapport aux autres en raison de leurs répulsions mutuelles pour se positionner dans la partie la plus basse possible. Elles forment un empilement compact (Fig. 35). Avec les suspensions floculées, au contraire, les flocs volumineux s'empilent en bas du récipient en laissant de nombreux vides à l'intérieur et entre les agglomérats (Fig. 36). La Fig. 37 représente le résultat de l'expérience pour une série de suspensions d'oxyde d'aluminium de pH différents. Le tube de droite, qui présente le sédiment le plus volumineux, correspond au Point de Charge Nulle (pH 9). En l'absence de couche diffuse, les forces attractives de Van Der Waals entraînent une floculation maximale des particules. Au contraire à pH 3 et pH 4, la dispersion est maximale en raison de la charge positive portée par les particules. Mais à pH 2, la quantité d'acide ajoutée à la suspension est telle que les particules sont partiellement dissoutes et libèrent des ions trivalents floculants.

1.5. Détermination expérimentale de la charge de surface

Proton et charge variable des oxydes

Adsorption et désorption de protons à la surface des oxydes

Quelques grammes d'oxydes ajoutés dans un verre d'eau pure forment une suspension dont le pH est différent du pH de l'eau pure. Si ce pH est supérieur à 7, cela signifie que les particules ont fixé des protons qui se sont dissociés des molécules d'eau pour former des hydroxyles. Cette expérience peut être reproduite à partir de deux solutions acide et basique. Lorsque des particules d'oxydes sont ajoutées à ces deux solutions, les surfaces « tamponnent » l'écart de pH initial : le pH diminue dans la solution basique, il augmente dans la solution acide (Fig. 38). Dans ces suspensions, le pH évolue lentement dans la direction du Point de Charge Nulle de l'oxyde (Tewari et McLean, 1972 ; Tewari et Campbell 1976 ; Onoda and de bruyn, 1966). Une méthode simple pour déterminer le Point de Charge Nulle d'un oxyde consiste donc à trouver le pH pour lequel l'addition d'oxydes dans une solution ne modifie pas ce pH. Une quantité arbitraire d'oxydes est ajoutée à la solution et l'évolution du pH est mesurée. Cette procédure est répétée avec des solutions de différents pH jusqu'à ce qu'un pH soit identifié pour lequel aucune variation de pH ne se produit lorsque l'oxyde est ajouté : ce pH correspond au PCN. Berube et De Bruyn (1968a) proposent une variante de cette méthode consistant à ajouter à intervalles régulier des doses successives d'oxydes, en mesurant à chaque fois l'évolution du pH. Ils observent alors que chaque fois que des oxydes sont ajoutés, il se produit un décalage de pH supplémentaire. Ce comportement est illustré sur la Fig. 39. Si la quantité d'oxydes est suffisamment importante, la suspension devrait théoriquement atteindre le PCN de l'oxyde. Ce principe constitue la base du concept du titrage massique proposé par Noh et Schwarz (1989). Ces méthodes simples de détermination expérimentale du PCN des oxydes sont discutées et modélisées par Park et Regalbuto (1995).

L'effet de sel

Lorsque l'on place quelques grammes d'oxydes dans un verre d'eau et que l'on ajoute une quantité précise d'acide (ou de base), le pH de la suspension diminue beaucoup moins que celui d'une solution identique qui ne contient pas de particules solides. La différence représente la quantité de protons (ou d'hydroxyles) fixés par la surface de l'oxyde. Chaque proton fixé augmente d'une charge positive la charge de surface. Inversement, chaque hydroxyle fixé augmente d'une charge négative la charge de surface. Si l'on connaît la surface spécifique de l'oxyde, les protons (ou les hydroxyles) peuvent donc être utilisés comme « instrument de mesure » de l'augmentation de la charge de surface. Toutefois, une simple mesure d'adsorption de protons (ou d'hydroxyles) ne permet pas de déduire directement la charge de surface de l'oxyde en fonction du pH : il faudrait pour cela un point de référence donnant la charge de surface à un pH donné, le pH où la charge s'annule par exemple. Une astuce pour trouver ce point de référence consiste à tirer parti de l'*effet de sel*. Si dans la suspension acide mentionnée précédemment, on ajoute du sel, le pH augmente encore. Cela signifie que dans l'eau salée, l'oxyde fixe davantage de protons que dans l'eau pure : la charge de l'oxyde augmente d'autant plus. Un mécanisme analogue se produit à pH basique, le sel favorisant l'adsorption d'hydroxyles. Cet *effet de sel* s'explique de la manière suivante. En l'absence de sel, à mesure que les protons sont chimisorbés sur la surface, celle-ci présente de plus en plus de sites chargés positivement et de moins en moins de sites chargés négativement. Les sites chargés positivement repoussent les protons restant en solution et les empêchent de se fixer sur les sites négatifs encore libres : la protonation de la surface est limitée par la répulsion des sites déjà protonés.

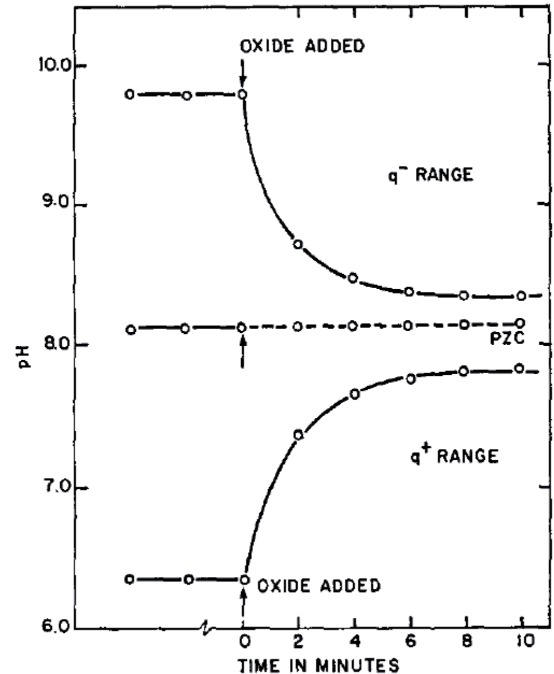


Fig. 38 – Variation du pH au cour du temps dans des solutions de différents pHs après addition d'une certaine quantité d'oxyde. A pH acide et à pH basique, le pH augmente et diminue respectivement. Au pH du Point de Charge Nulle, le pH de a suspension ne varie pas au cours du temps. D'après Tewari et Campbell 1976.

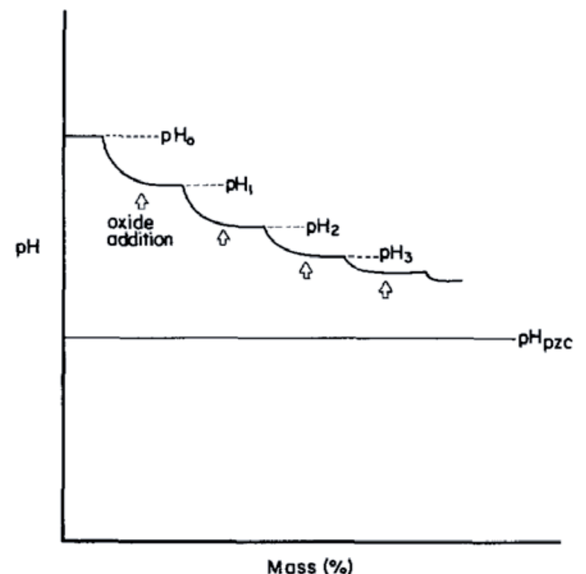


Fig. 39 – Dans une solution basique, de pH supérieur au PCN d'un oxyde, des ajouts successifs à intervalles régulier de cet oxyde sont effectués. Après chaque addition, le pH de la suspension évolue un peu plus vers le PCN de l'oxyde. D'après Noh et Schwarz (1989).

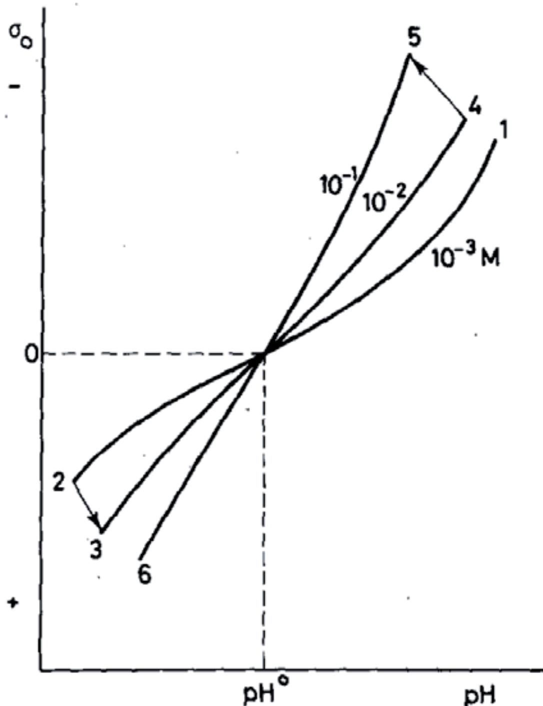


Fig. 40 – **Représentation schématique de l'intersection des courbes de titrage potentiométrique d'une suspension d'oxyde à différentes concentrations en sel. Le point d'intersection est appelé Point d'Effet de Sel Nul : il correspond au pH du PCN de l'oxyde. D'après** Lyklema 1984.

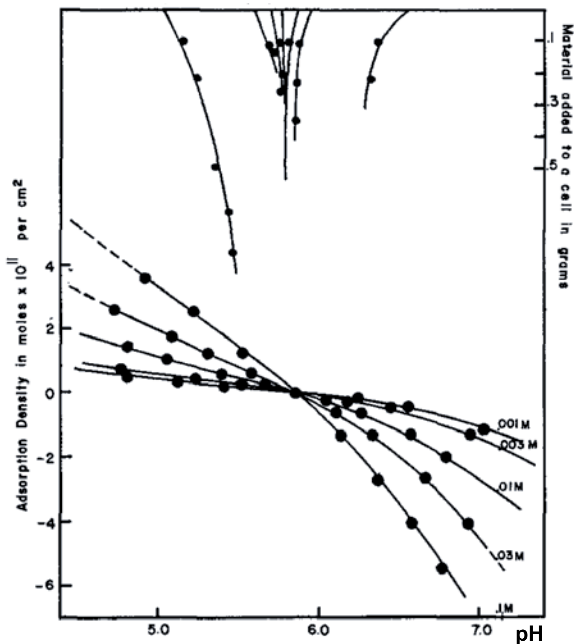


Fig. 41 – **En bas : Intersection des courbes de titrage potentiométrique d'une suspension d'oxyde à différentes concentrations en sel. En haut : comparaison avec la méthode par tritrage massique pour 7 suspensions préparées à différents pH initiaux compris entre pH 5 et pH 7 : le décalage du pH est mesuré au fur et à mesure que la quantité de matières solides (ordonnée en haut à droite) est augmentée. D'après** Berube et De Bruyn (1968a).

Lorsque du sel est ajouté dans la solution, les anions Cl^- forment un écran entre ces sites positifs déjà protonés et les protons restant en solution : ceux-ci peuvent se rapprocher de la surface et protoner les sites négatifs encore libres. Davantage de sites s'ionisent par addition de sel et la charge de surface croît. Partant d'une suspension à pH basique, si l'on mesure les quantités de protons adsorbés à différents pH au fur et à mesure que l'on ajoute un acide, celles-ci seront beaucoup plus importantes avec une eau de concentration saline élevée qu'avec une eau de faible concentration saline. Le raisonnement inverse pour l'adsorption d'hydroxydes est vrai aussi, les ions Na^+ faisant écrans aux répulsions des sites négatifs et permettant aux hydroxyles de se rapprocher de la surface et de déprotoner davantage de sites positifs.

Point d'Effet de Sel Nul et Point de Charge Nulle

Au Point de Charge Nulle, il n'y a aucune charge de surface et l'adsorption de protons et d'hydroxyles est nulle. La surface n'attire et ne fixe aucun proton et aucun hydroxyle. A ce pH, le sel ne peut intensifier un phénomène d'adsorption qui est nul. Ainsi une série de courbes d'isothermes d'adsorption de protons et d'hydroxyles en fonction du pH réalisées à différentes concentrations en sel se recoupent en un point commun (Fig. 40). Ce point, appelé Point d'Effet de Sel Nul, matérialise le pH où le sel n'a aucun effet. Il coïncide avec le Point de Charge Nulle. Ces courbes sont appelées *courbes de titrage potentiométrique*. Le tracé s'effectue de la manière suivante. La suspension est équilibrée à un certain pH, basique par exemple (point 1, Fig. 40), en présence d'un électrolyte qui ne s'adsorbe pas spécifiquement dans la couche compacte de Stern (KNO_3 par exemple), puis titré par un acide jusqu'au point 2. En ce point, on rajoute de l'électrolyte. Davantage de protons sont fixés et l'acidité de la solution diminue (le pH augmente), ce qui correspond à une augmentation de la charge positive jusqu'au point 3. La suspension est ensuite titrée par une base jusqu'au point 4. De l'électrolyte est à nouveau ajouté (point 5) et le titrage par l'acide est effectué (point 6). Connaissant le PCN, il est facile de déduire des quantités de protons (ou hydroxyles) adsorbés à un pH et une concentration en électrolyte donnés la charge de surface correspondante : l'intersection des courbes définit la position du zéro (la position de l'abscisse sur l'ordonnée). Cette méthode a été employée la première fois pour la détermination du PCN des oxydes par Parks et De Bruyn (1962) avec des particules d'hématite α-Fe_2O_3. Elle a été ensuite améliorée par Berube et De Bruyn (1968a). La Fig. 41 montre la correspondance entre la méthode par titrage protométrique et la méthode par titrage massique discutée précédemment.

Point de Charge Nulle, Point Isoélectrique et propriétés colloïdales

La Fig. 42 présente un montage expérimental de la mesure des isothermes d'adsoption de protons et hydroxyles pour des particules d'oxydes d'aluminium. Les courbes de titrage obtenues sur la Fig. 43 se recoupent à pH 9,1, le PCN des particules d'alumine α. Yopps et Fuerstenau (1964) montrent ainsi que le PCN déterminé par titrage protométrique coïncide avec le Point Isoélectrique déterminé par mobilité électrophorétique (Fig. 44). C'est aussi à ce pH que la vitesse de coagulation des particules est la plus grande (Fig. 45). Le Point de Charge Nulle est donc un concept central pour comprendre et prédire les propriétés colloïdales de suspensions d'oxydes. Sa détermination expérimentale est un point crucial.

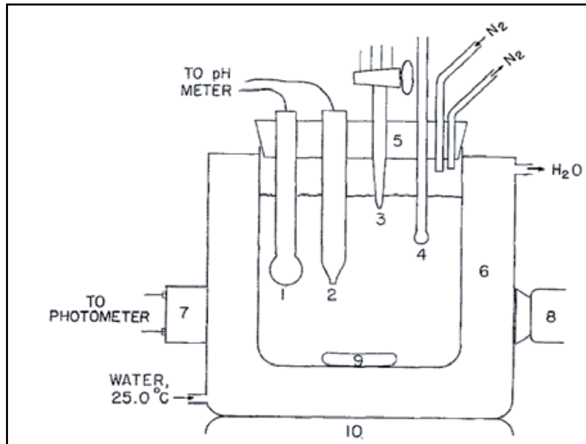


Fig. 42 – **Montage expérimental permettant de déterminer la charge et le PCN de particule d'alumine par titrage protométrique, et, simultanément, d'observer la vitesse de coagulation des particules. 1. Electrode en verre ; 2 – Electrode au calomel ; 3 – Burette graduée ; 4 – Thermomètre ; 5 – Bouchon en caoutchouc ; 6 – Bain d'eau à température contrôlée ; 7 – Cellule photoélectrique ; 8 – Source lumineuse ; 9 et 10 – Agitateur magnétique. D'après** Yopps et Fuerstenau (1964).

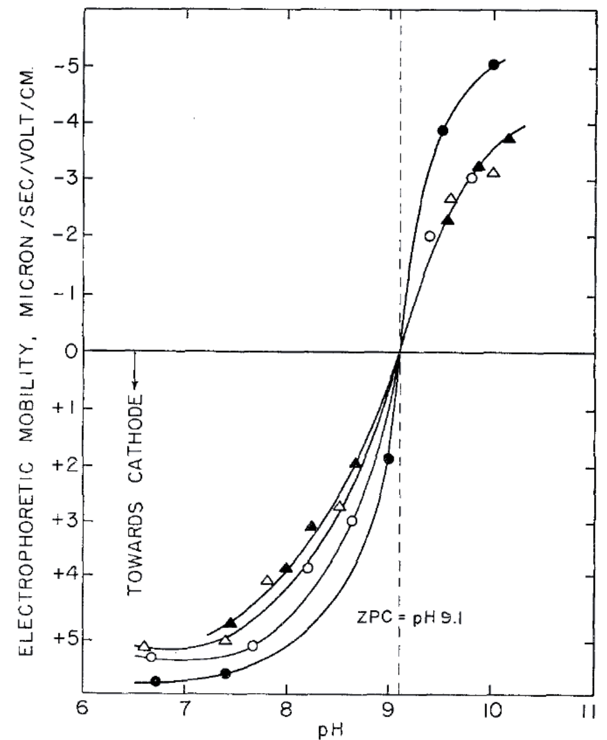


Fig. 44 – **Détermination du Point Isoélectrique de particules d'alumine par mobilité électrophorétique : le PIE déterminé est identique au PCN identifié sur la figure précédente. D'après** Yopps et Fuerstenau (1964).

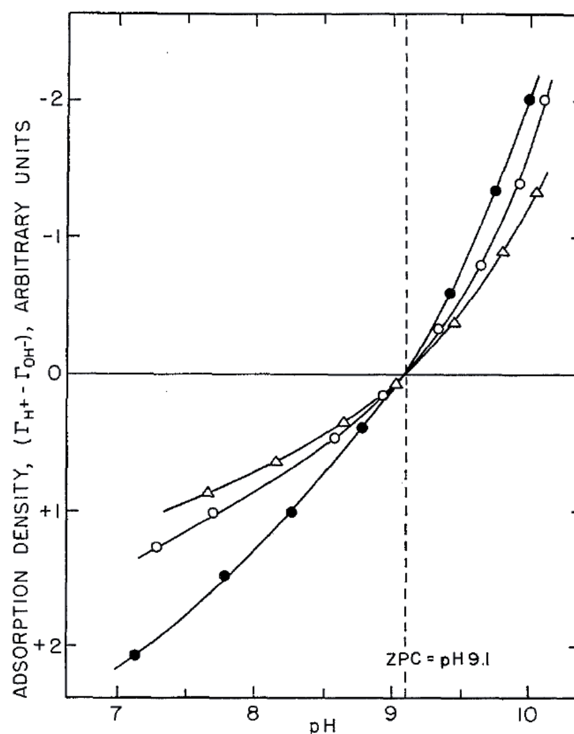


Fig. 43 – **Détermination du PCN de particules d'alumine par titrage protométrique. D'après** Yopps et Fuerstenau (1964).

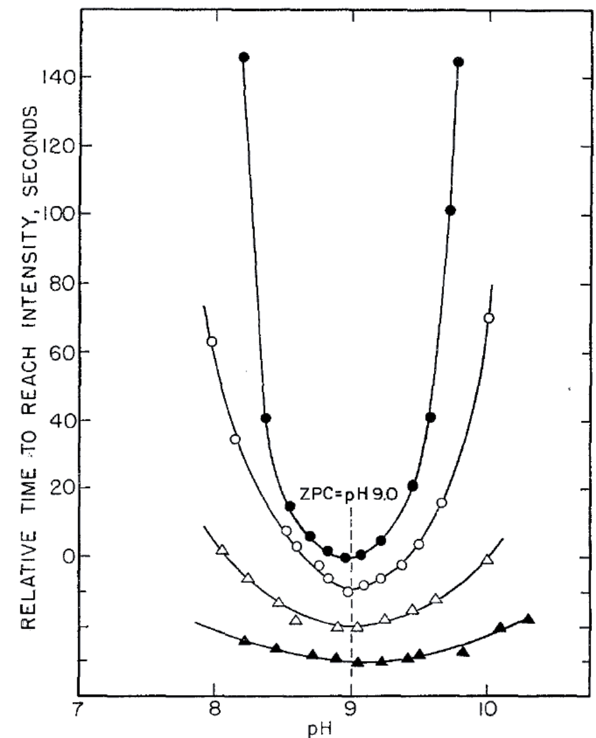


Fig. 45 – **La vitesse maximale de coagulation correspond au pH du PCN. D'après** Yopps et Fuerstenau (1964).

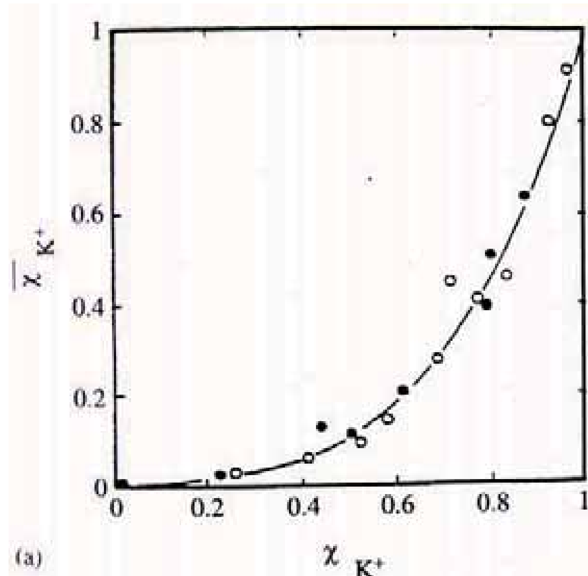


Fig. 46 – **Echange de Ca^{2+} par K^+ (o) et de K^+ par Ca^{2+} (●) à la surface d'une montmorillonite exprimée en fraction équivalente de K^+ à la surface en fonction de la fraction équivalente de K^+ dans la solution. L'affinité de la surface pour Ca^{2+} apparaît clairement. D'après** Bergaya et al. (2006).

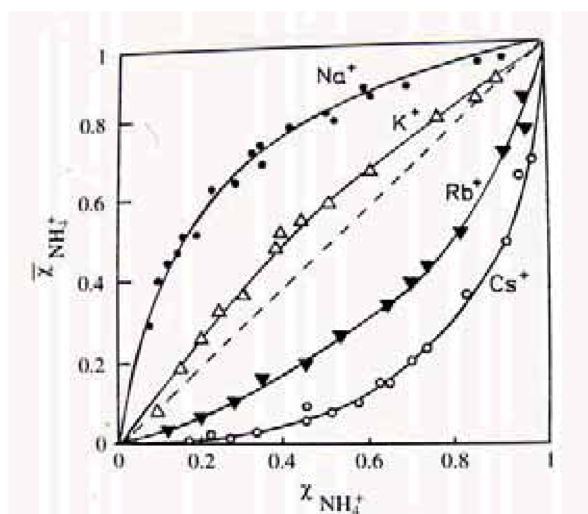


Fig. 47 – **L'affinité d'un ion monovalent avec la surface des argiles augmente au fur et à mesure que sa taille augmente. Les petits ions Li^+ (r = 0.060 nm) et Na^+ (r = 0.095 nm) sont pour cette raison moins adsorbés que les gros ions K^+ (r = 0.133 nm), Rb^+ (r = 0.148 nm) et Cs^+ (r = 0.169 nm). D'après** Bergaya et al. (2006).

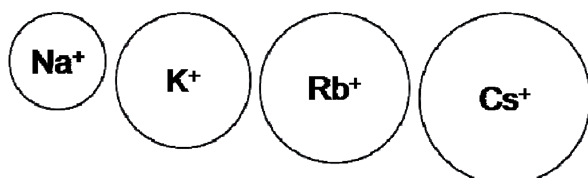


Fig. 48 – **Représentation schématique de la différence de taille entre Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+.**

Cations et charges permanentes des argiles

La présence de charges permanentes négatives à la surface des argiles a conduit à la mise au point de techniques très différentes pour mesurer leurs charges de surface. Ces techniques sont centrées autour du concept de Capacité d'Echange Cationique : C.E.C. (Bergaya et al., 2006). Lorsque qu'un électrolyte est placé dans une suspension d'argile, les cations de cet électrolyte sont attirés par les charges négatives de surface : la quantité de cations adsorbés peut être reliée à la quantité de charges négatives portée par les particules d'argile. C'est cette fois le cation qui est utilisé comme « instrument de mesure » de la charge permanente de surface.

Réaction d'échange cationique

Lorsqu'un cation est adsorbé, il prend la place d'un cation compensateur présent avant lui à la surface de l'argile : il s'agit donc d'une réaction d'échange cationique. Ces réactions d'échanges cationiques ne sont d'ailleurs pas spécifiques aux argiles et à leurs charges permanentes. Au-delà de son PCN, un oxyde porte une charge négative et peut échanger des cations adsorbés à sa surface par d'autres cations. Cependant les réactions d'échanges cationiques ne sont pas utilisées pour déterminer la charge de surface des oxydes car le nombre de cations échangeables varie avec le pH et la force ionique. Ces techniques sont utilisées spécifiquement pour les argiles avec l'idée (partiellement fausse) que ce nombre ne varie pas (ou peu) en fonction des conditions chimiques du milieu pour des systèmes où prédominent des charges permanentes. La mesure de la quantité maximale de cations échangeables d'une unité de masse d'argile, appelée Capacité d'Echange Cationique, pose cependant un certain nombre de difficultés.

Equilibre

Lorsqu'une suspension d'argile est mise en contact avec un électrolyte, la détermination de la CEC consiste à mesurer le nombre de cations adsorbés de l'électrolyte ou le nombre de cations désorbés (ou les deux). Pour que cette quantité corresponde à la CEC, il faut s'assurer que la totalité des cations échangés, initialement présents à la surface de l'argile, aient été déplacés par les cations échangeurs de l'électrolyte. Or la réaction est rarement totale : lorsqu'une argile recouverte d'un cation X est mise en contact avec une solution contenant un cation Y, le résultat est une argile-XY dans une solution-XY. Il s'agit donc d'un équilibre. Par exemple, l'échange d'un cation divalent tel que Ca^{2+} par un cation monovalent tel que Na^+ peut se noter sous la forme suivante :



$$\text{Argile-Ca} + 2Na^+ \leftrightarrow \text{Argile-2Na} + Ca^{2+}$$

Valence du cation et affinité pour la surface

La proportion de cations échangés dépend à la fois de l'affinité des cations avec la surface et de la concentration respective des cations. Cet équilibre de la réaction d'échange cationique est souvent illustré par des diagrammes qui représentent la concentration à l'équilibre de l'ion X à la surface (c_x), ou la fraction équivalente[4] χ_x, en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre (c_x), ou fraction équivalente χ_X. La Fig. 46 représente la fraction équivalente de K^+ à la surface d'une montmorillonite en fonction de la fraction équivalente de K^+ dans la solution en compétition avec Ca^{2+}. On voit par exemple que lorsque cette fraction en solution est de 0.5, elle est de seulement 0.12 environ à la surface. Autrement dit, pour la même concentration *équivalente* (1 Ca^{2+} pour 2 K^+) en solution, il y

[4] Par exemple, pour K^+ et Ca^{2+}, les fractions équivalentes sont :

$$\chi_{K+} = m_{K+} / (m_{K+} + 2m_{Ca2+})$$

$$\chi_{Ca2+} = m_{Ca2+} / (m_{K+} + 2m_{Ca2+})$$

Où m représente la concentration (en mol par unité de surface) du cation à la surface.

a 7 fois plus d' *équivalent* Ca^{2+} que de K^+ adsorbés à la surface de l'argile. En résumé, lors d'une réaction d'échange, les cations multivalents sont favorisés par rapport aux cations monovalents.

<u>*Taille du cation et affinité pour la surface*</u>

La valence n'est pas le seul paramètre qui conditionne l'affinité des cations pour la surface : la taille du cation joue également un rôle prépondérant. La Fig. 47 représente les équilibres des réactions d'échange entre NH^{4+} et 4 cations monovalents de différentes tailles (Fig. 48) : Na^+ (0.095 nm), K^+ (0.133 nm), Rb^+ (0.148 nm), Cs^+ (0.169). Les cations les plus gros sont plus difficiles à échanger, ce qui montre leur plus grande affinité avec la surface.

Echange total

Il est plus difficile de transformer une argile-Ca par une argile-Na que l'inverse. Lorsque l'argile-Ca est mise en présence d'une solution de NaCl, il s'établit un équilibre et la totalité des ions Ca^{2+} n'est pas échangée, y compris pour une concentration relativement élevée de Na^+. Mais, en renouvelant systématiquement la solution, après chaque équilibre, par une solution fraîche de NaCl, il est possible d'obtenir après plusieurs traitements une argile-Na et le même nombre « d'équivalents » de Na^+ fixés que celui de Ca^{2+} déplacés. Ce nombre, ramené à la masse de l'échantillon, correspond à la Capacité d'Echange Cationique. Elle s'exprime en cmol(+)/kg (= meq/100g).

Influence du pH

Les variations de pH modifient les réactions d'échanges cationiques au point de rendre complexe la mesure d'une CEC supposée fixe des argiles, ceci pour deux raisons contradictoires :

1. La première est que les argiles portent toutes, en plus de leurs charges permanentes, des charges variables. La notion de CEC est donc plus appropriée pour les argiles qui présentent la plus faible proportion de charges variables, comme par exemple les smectites, pour lesquelles les charges variables représentent entre 10 et 20% de la charge totale (**Anderson and Sposito, 1991**). Pour les kaolinites, cette proportion est considérablement accrue, certains auteurs considérant aujourd'hui que leur proportion de charges permanentes est négligeable par rapport à leur charge variable (**Robert, 1996 - Fig. 56**). La logique voudrait donc qu'une mesure de CEC fixe se fasse en milieu acide, lorsque les charges variables sont positives.
2. La deuxième raison tient au fait qu'en milieu acide, les argiles sont partiellement dissoutes et libèrent dans la solution des cations multivalents, tels que Al^{3+}. Ces cations présentent une très grande affinité avec la surface et sont très difficiles à déplacer, d'autant plus qu'ils peuvent former des oligomères et des polymères d'hydroxydes métalliques capables de s'adsorber très fortement au niveau des charges négatives. La CEC mesurée est alors plus faible que la charge négative de l'argile.

Il n'existe donc pas de pH permettant de mesurer une CEC fixe des argiles représentant la quantité de charges permanentes. **Grim (1968)** propose de déterminer la CEC à pH 7, estimant que seuls les sites permanents participent à la réaction d'échange. **Amacher et al. (1990)** proposent de déterminer la CEC dans différentes conditions afin de déterminer le nombre de cations échangeables au niveau des sites variables.

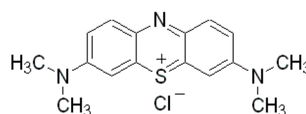


Fig. 49 – Bleu de méthylène.

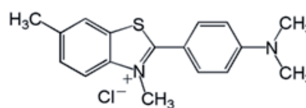


Fig. 50 – Thioflavine.

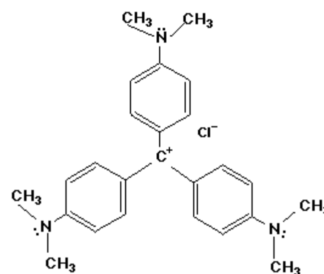


Fig. 51 – Cristal violet.

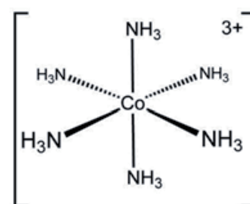


Fig. 52 – Cobaltihexamine.

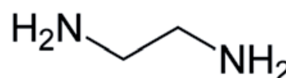


Fig. 53 – Ethylènediamine.

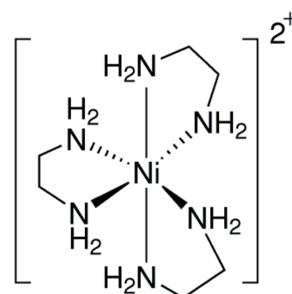


Fig. 54 – Complexe d'éthylènediamine de nickel.

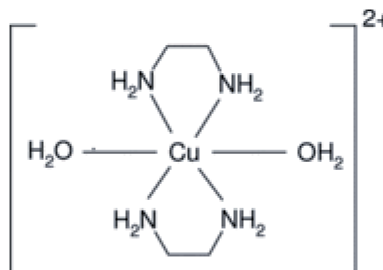


Fig. 55 – Complexe d'éthylènediamine de cuivre.

Argiles	Surface (m^2/g)	Nature	Capacité d'échange (Cmole +/Kg)	Nature de la charge
Kaolinite	5 à 20	externe	1 à 20	variable
Illite	100 à 200	externe + interne	10 à 40	fixe
Vermiculites	800	externe + interne	120 à 200	fixe
Smectites	800	externe + interne	90 à 120	fixe
Chlorites	20	externe	20	variable
minéraux fibreux	100	externe + interne (canaux)	10 à 30	?
Composés associés				
Allophane	400 à 900	externe?	135 à 150	variable
Imogolite	1 000		20 à 50	variable
Ferrihydrite	200 à 350	externe		variable

Fig. 56 – Surfaces spécifiques et capacités d'échange cationique de minéraux argileux trouvés dans les sols. D'après Robert, 1996.

Minéral	Cations	Anions
Kaolinite	3 à 5	7 à 20
Halloysite	5 à 10	
Montmorillonite	80 à 150	23 à 30
Hectorite	44	
Attapulgite	20	
Illite	10 à 40	
Vermiculite	100 à 150	4
Chlorite	10 à 40	
Sépiolite	20 à 30	

Fig. 57 – Capacité d'échange cationiques (en cmole+/kg) et anioniques (en cmol-/kg) de minéraux argileux. D'après Rautureau et al. (1989).

Table 12.10.1. Binding coefficients for different cations on montmorillonite (in M^{-1})

Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Cd^{2+}	MB^+	TFT^+
0.6*	1*	2*	200*	2†	4–40†	5*	10‡	10^8§	10^9§

MB^+ = methylene blue; TFT^+ = thioflavin.
*Nir et al. (1986).
†Rytwo et al. (1996).
‡Hirsch et al. (1989).
§Margulies et al. (1988).

Fig. 58 – Coefficient de liaison de différents cations sur la montmorillonite. D'après Bergaya et al. (2006).

Choix du cation échangeur

Il existe de nombreuses méthodes différentes pour mesurer la CEC, qui se différencient notamment par le type de cation échangeur utilisé.

Ammonium, cations alcalins et alcalino-terreux

Certains de ces cations n'ont pas d'affinité particulière pour la surface des argiles : ammonium (NH^{4+}), cations alcalins et alcalino-terreux (Cs^+ - Schroth et Sposito, 1997 - Ba^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, K^+ et Sr^{2+}). Les techniques sont alors laborieuses et prennent beaucoup de temps car plusieurs cycles d'immersion et de rinçage sont nécessaires pour assurer un échange total. D'autre part, lorsque la quantité de cations adsorbés ou désorbés est déduite de l'analyse de la solution, le volume total de la solution de rinçage doit être collecté et analysé.

Cations organiques

Les techniques les plus efficaces sont celles impliquant des cations qui ont une très grande affinité avec la surface et qui permettent de réaliser un échange total en un seul bain. Les cations organiques (Margulies et al., 1988) sont par exemple préférentiellement échangés par rapport aux cations inorganiques : bleu de méthylène (Fig. 49), thioflavine (Fig. 50), cristal violet (Fig. 51). Le tableau de la Fig. 58 donne les coefficients de liaisons des cations compilés par Bergaya et al. (2006). Les énergies de liaisons sont beaucoup plus importantes pour le bleu de méthylène et la thioflavine. Le bleu de méthylène a été largement utilisé pour déterminer la CEC (Hang et Brindley, 1970). Cependant cette molécule présente certains désavantages. Sa surface est de 1,32 nm^2. Pour les argiles fortement chargées, la surface entre les charges peut être inférieure à la surface occupée par la molécule de BM. Inversement certains auteurs ont montré que les argiles adsorbent BM en excès par rapport à la CEC.

Complexes organo-métalliques

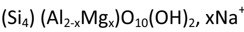
Les cations organo-métalliques peuvent également déplacer très efficacement toutes sortes de cations des sites d'échanges, y compris les plus fortement liés à la surface, tels que les métaux lourds. Ils ont l'avantage d'être plus petits que les cations organiques : ils ne peuvent pas recouvrir plusieurs sites d'échange à la fois. La réaction d'échange est totale et ne nécessite qu'un seul bain. Les complexes utilisés sont le cobaltihexamine $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (Fig. 52), dans lequel six ligands NH_3 entourent un ion cobalt, les complexes d'éthylènediamine (Fig. 53) de nickel (Fig. 54) ou de cuivre (Fig. 55), dans lesquels 2 ou 3 ligands éthylènediamine entourent le cation métallique.

Capacité d'Echange Cationique théorique

La CEC théorique représente la quantité de charges permanentes par unité de masse d'argile. Il est donc possible de déduire cette CEC théorique à partir de la formule structurale des argiles.

Montmorillonite

Par exemple, la formule structurale d'une montmorillonite-Na est :



$$(Si_4)\ (Al_{2-x}Mg_x)O_{10}(OH)_2,\ xNa^+$$

x représentant le nombre de substitutions et variant de 0,2 pour les montmorillonites de basse charge à 0,6 pour les montmorillonites de forte charge. D'après cette formule, pour une montmorillonite-Na de basse charge (x = 0,2), la masse molaire est de 364 g. Il y a donc 0,2 mol de charges positives pour 364 g d'argile, soit une CEC théorique de 55 cmol(+)/kg. Pour les montmorillonites de forte charge (x = 0,6), la CEC théorique est de 161 cmol(+)/kg. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs moyennes de la littérature données dans les tableaux de la Fig. 56 et Fig. 57. Thomas et al. (1999) ont comparé les valeurs théoriques et expérimentales pour des montmorillonites dont la charge a été artificiellement modifiée de 0 à 2. La Fig. 59 montre que le calcul théorique s'accorde bien avec la détermination expérimentale de la CEC.

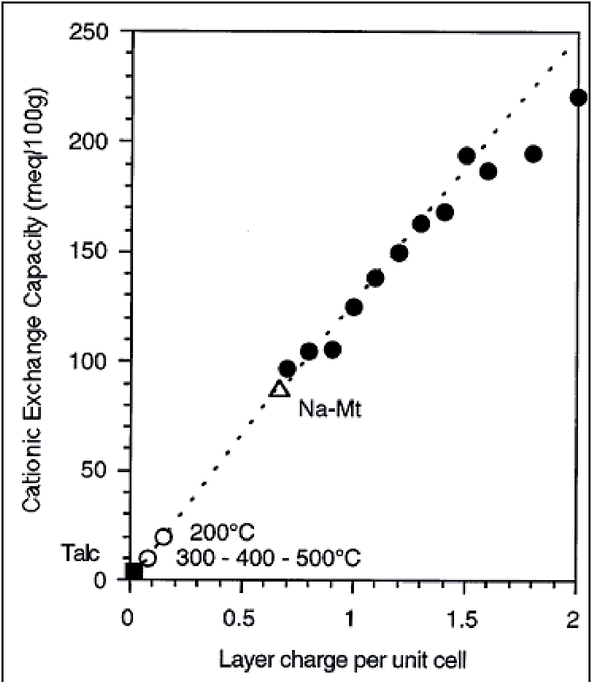
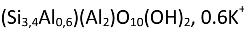


Fig. 59 – Evolution de la CEC mesurée expérimentalement en fonction de la charge du feuillet pour différentes montmorillonites dont la charge a été artificiellement modifiée de 0 à 2. D'après Thomas et al. (1999).

Illite

Le même calcul peut être effectuée pour une illite de formule :



$$(Si_{3,4}Al_{0,6})(Al_2)O_{10}(OH)_2,\ 0.6K^+$$

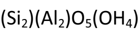
Ce qui donne une CEC théorique de 157 cmol(+)/kg. Cette valeur est très éloignée des CEC expérimentales. Cela est dû au fait que les illites se présentent sous la forme de plaquettes d'environ 6 à 10 feuillets empilés entre lesquels l'eau ne peut pas pénétrer. Les cations K^+ situés entre ces feuillets ne peuvent pas être échangés. Pour un empilement de 6 feuillets, la CEC théorique est donc de 157/6 = 26 cmol(+)/g. Pour 10 feuillets, la CEC théorique est de 16 cmol(+)/g. Ces valeurs sont en adéquation avec les valeurs expérimentales (Fig. 56 et Fig. 57), ce qui signifie que le nombre de feuillets choisi pour effectuer le calcul correspond bien à celui des plaquettes d'illite dans la nature.

	CEC (cmol(+)/kg)	Surface (m2/g)	charge par demi-maille
kaolinite	3	20	0,42
montmorillonite	100	800	0,35
illite	25	150	0,47

Fig. 60 – Charges de surface déduites du rapport entre les CEC expérimentales et les surfaces spécifiques relevées dans la littérature pour la kaolinite, la montmorillonite et l'illite. Cette charge représente la charge moyenne de la plaquette déduite de valeurs expérimentales et non la charge théorique du feuillet déduite de la formule chimique.

Kaolinite

La formule structurale de la kaolinite est :



$$(Si_2)(Al_2)O_5(OH_4)$$

La charge du feuillet est nulle, la CEC théorique est donc nulle : ce résultat ne s'accorde pas avec les valeurs expérimentales. La CEC de la kaolinite est même très importante en comparaison de sa surface spécifique. Le rapport entre la CEC et la surface spécifique donne la densité de charge surfacique négative moyenne : en prenant la plus petite valeur de CEC reportée dans la littérature et la plus grande surface spécifique, on constate (tableau de la Fig. 60) que la densité de charge surfacique négative de la kaolinite est au moins du même ordre de grandeur voire supérieure à celle de la smectite et de l'illite : les kaolinites sont donc loin d'être des particules neutres. La Fig. 61 montre d'ailleurs que le rapport entre la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de kaolinites, illites, smectites et minéraux interstratifiés est globalement équivalent.

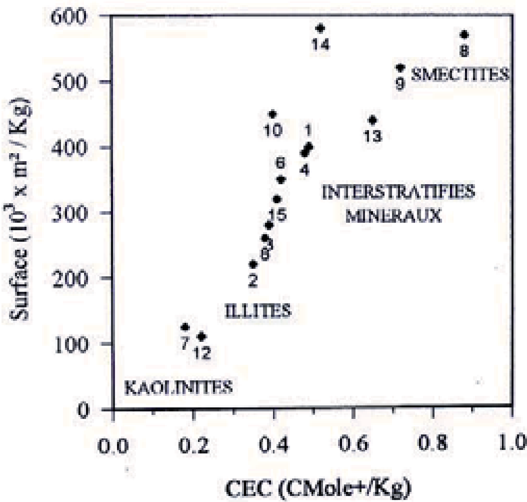


Fig. 61 – Relation entre la Capacité d'Echange Cationique et la surface spécifique des principaux minéraux argileux. D'après Robert, 1996

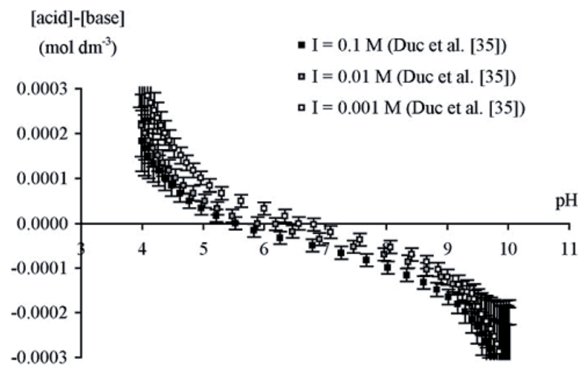


Fig. 62 – Courbes de titrage protométrique sur une montmorillonite-Na mettant en évidence l'absence de Point d'Effet de Sel Nul : les courbes ne se coupent pas, rendant impossible la détermination d'un éventuel Point de Charge Nulle. D'après Bourg et al. (2007) issu des résultats de Duc et al. (2005b).

Table 2
Definitions of the surface charges of clays and relevant characteristic points determined from potentiometric titrations or electrokinetic measurements

Acronym	Name	Definition
–	Proton charge	Surface charge developed by protonation–deprotonation of surface groups
–	Lattice charge	Charge originating from lattice substitutions by lower-charge metals, and giving rise to the cation exchange capacity
PZNPC	Point of zero net proton charge	Intersection between raw titration curve for the blank and for the suspension
PZSE	Point of zero salt effect	Intersection between charge curves at different electrolyte concentrations
PZC	Point of zero charge	Common intersection point where both PZNPC and PZSE coincide
IEP	Isoelectric point	pH of zero ζ potential on electrokinetic curves

Fig. 63 – Définitions des charges de surface des argiles et de points caractéristiques déterminés par titrages potentiométriques ou mesures électrocinétiques. D'après Duc et al 2005a.

Proton et charge hétérogène des argiles

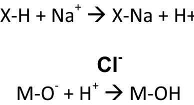
Présence simultanée de charges variables et permanentes

La Capacité d'Echange Cationique est donc une notion ambiguë. Idéalement fixe, elle varie en fonction de nombreux paramètres et les résultats de la littérature sont relativement dispersés. Ceci est en grande partie lié au fait que les argiles sont des particules à charges hétérogènes, qui contiennent à la fois des charges variables et des charges permanentes. Pour cette raison, les propriétés de surface des argiles restent encore aujourd'hui mal comprises par rapport à celles des oxydes, car il est difficile de faire la part des choses entre l'influence des charges permanentes et celle des charges variables. Depuis peu, de nombreuses études s'intéressent aux propriétés acido-basiques des argiles liées à la présence de charges variables sur les bords des plaquettes et tentent d'appliquer les méthodes développées pour les oxydes aux argiles. Mais le problème est épineux.

Absence de Point de Charge Nulle et Point d'Effet de Sel Nul

De la même manière que les charges variables perturbent la mesure de la CEC, les charges permanentes perturbent les tracés des courbes de titrages potentiométriques (Fig. 62). Généralement les courbes ne se coupent pas, rendant impossible la détermination d'un Point de Charge Nulle similaire à celui des oxydes. L'absence de Point d'Effet de Sel Nul s'explique de la manière suivante. Lorsque des particules d'argiles sont immergées dans une solution acide à un pH donné, une augmentation de la concentration en sel conduit à la fois à une adsorption de protons sur les sites à charges variables (influence des ions Cl^-) et à une désorption de protons sur les sites de charges permanentes (concurrence des ions Na^+). Ces deux réactions simutanées peuvent s'écrire :

$$X\text{-}H + Na^+ \rightarrow X\text{-}Na + H+$$



$$M\text{-}O^- + H^+ \rightarrow M\text{-}OH$$

Dans un sens, l'ajout de sel augmente le pH de la solution en raison de la réaction d'échange du sodium Na sur les sites à charges permanentes, mais de l'autre il diminue le pH sous l'action du chlorure Cl sur les sites à charges variables. Les charges permanentes étant les plus nombreuses, le pH de la suspension diminue sous l'effet prépondérant de la désorption de protons des charges permanentes. Au pH inconnu où les charges variables des bords s'annulent, l'effet de sel est nul sur l'adsorption de protons sur les charges variables mais il augmente la désorption de protons sur les charges négatives : le Point d'Effet de Sel Nul n'existe pas et il est impossible de déterminer un Point de Charge Nulle.

Le Point de Charge Nette Nulle du Proton : une notion ambiguë

Il est utile de rappeler ici que pour les oxydes, la situation est beaucoup plus simple. Le PCN correspond au PESN et est identifié par l'intersection des courbes de titrages. Le PIE, identifié comme le pH où la mobilité électrophorétique est nulle, est égal au PCN : les trois points sont confondus. La présence de charges permanentes sur les argiles a conduit les chercheurs a définir un nouveau point pour les argiles : le Point de Charge Nette Nulle du Proton (PZNPC : Point of Zero Net Proton Charge – **Sposito, 1992 ; Schroth et Sposito, 1997**). Il est sensé représenter le pH où la charge liée à l'adsorption et la désorption de protons est nulle. Ce point est défini comme l'intersection des courbes de titrage avec l'abscisse (**Duc et al 2005a** - Fig. 63).

Cette notion est particulièrement floue et ambiguë (Bourg et al., 2007):

1. Il serait plus utile de définir un Point de Charge Variable Nulle, où Point de Charge Nulle des bords, correspondant au pH où les sites à charges variables des bords portent une charge nulle. Le *Point of Zero Net Proton Charge* correspond au pH où l'adsorption d'hydroxydes par les charges variables est égal à l'adsorption de protons par les charges permanentes. Ces deux phénomènes d'adsorption varient avec la force ionique : il ne peut donc exister un PZNPC fixe.
2. L'abscisse des courbes de titrage est normalement déterminée par leur propre intersection (le Point d'Effet de Sel Nul), comme cela a été expliqué précédemment pour les oxydes. Le PZNPC ne peut donc pas exister pour les argiles puisque l'abscisse qui le définit n'existe pas. Les chercheurs définissent cette abscisse en comparant l'évolution du pH de la suspension argileuse avec l'évolution du pH d'une solution identique ne contenant pas les particules argileuses, ce qui est selon Bourg et al., 2007 une interprétation erronée du concept initialement introduit par Sposito (1992). L'abscisse correspond au pH 7 de cette solution. Cette définition est dangereuse car l'argile, juste avant d'être plongée dans la solution, possède une quantité inconnue de protons ou d'hydroxyles adsorbés à sa surface, qui dépend de son histoire.

Pour une même argile, la position de l'abscisse change donc avec l'histoire de cette argile. D'autre part, le PZNPC change avec la concentration en électrolytes. Il en résulte des valeurs du PZNPC complètement dispersées (Fig. 64), à l'image de l'ambiguïté de cette notion.

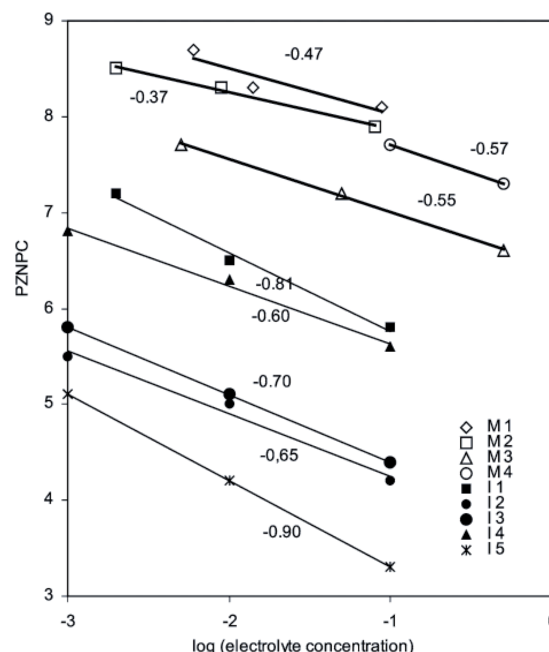


Fig. 64 – Valeurs de PZNPC relevées dans la littérature déterminées par titrage potentiométrique sur des montmorillonites et des illites. D'après Duc et al. (2005a).

Le Point de Charge Nulle des bords : l'énigme à résoudre

Pour une meilleure compréhension des propriétés acido-basiques des argiles, et de leurs propriétés colloïdales en général, l'enjeu important est de déterminer le pH où la charge variable s'annule. Dans le cas des argiles 2 :1, ce point est appelé le PCN_{bord} (PZC_{edge}) ou PIE_{bord}, les charges variables étant généralement situées sur les bords. C'est à ce pH que devrait être effectué la mesure de la CEC, pour être sûr qu'aucune réaction d'échange cationique sur les sites de charges variables n'interfère avec la mesure. Pour cela, il faudrait être capable, à un pH et une force ionique donnés, de faire la part des choses entre la quantité de protons adsorbés et désorbés par les charges variables et la quantité de protons adsorbés et désorbés par les charges permanentes. Ces questions ne sont pas résolues aujourd'hui, comme en témoigne la dispersion des valeurs de PCN_{bord} données par la littérature, issues de différentes de tentatives de modélisation (voir la compilation des données de la littérature réalisée par Bourg et al., 2007). Il semble en particulier que la méthode par titrage potentiométrique, qui fonctionne parfaitement pour les oxydes, ne soit pas adaptée pour les argiles.

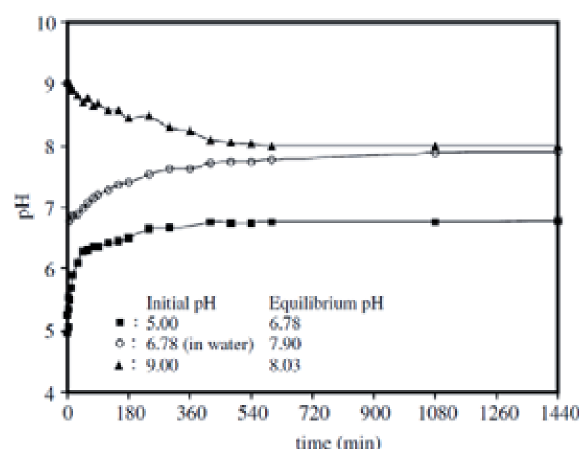


Fig. 65 – Evolution du pH avec le temps pour 3 suspensions de kaolinite préparée à 3 pHs initiaux différents. D'après Alkan et al. (2005).

D'autres méthodes ont été décrites dans le cas des oxydes, en particulier celle de Tewari et Campbell (1976) (Fig. 38) consistant à observer l'évolution du pH au cours du temps pour des solutions de différentes acidités après qu'une quantité arbitraire d'oxyde ait été ajoutée à la suspension. Une expérience de ce type a été réalisée par Alkan et al. (2005), sans l'objectif affiché par les auteurs de déterminer le PCN_{bord} des argiles. Le résultat est représenté sur la Fig. 65. Il n'est pas sûr que le pH 8, vers lequel les suspensions semblent se stabiliser, soit le PCN_{bord}. Mais la réflexion mériterait d'être approfondie.

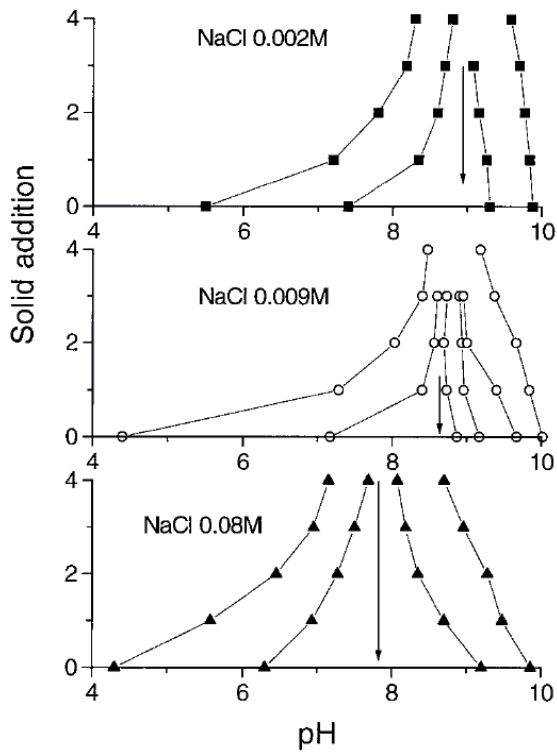


Fig. 66 – Courbes de titrages massiques obtenues pour différentes concentrations en sel (NaCl). Chaque ajout de particules solides correspond à 0,3 g de montmorillonite-Na. D'après Avena et De Pauli (1998).

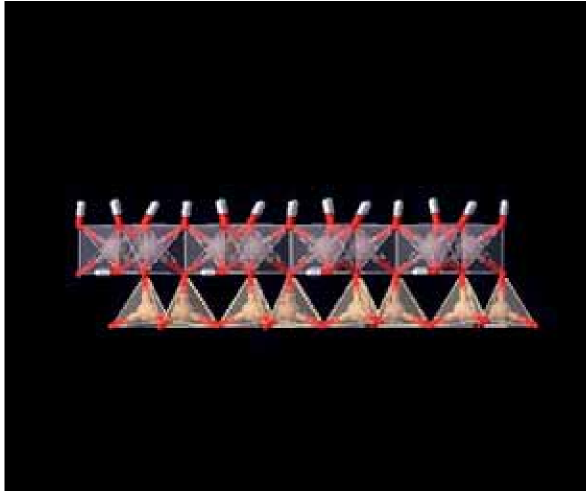
Une telle expérience a été réalisée par **Avena et De Pauli (1998)**, en appliquant la méthode de titrage massique (**Fig. 39**) de **Noh et Schwarz (1989)** à des montmorillonites sodiques (**Fig. 66**). Les courbes convergent bien à un pH qui pourrait s'apparenter à un PCN_{bord}. Malheureusement, si l'expérience est réalisée pour des concentrations en sel supérieures, le pH vers lequel les courbes convergent est décalé vers le bas. Le mystère reste donc entier.

2. Constituants du liant argileux

Au siècle précédent, les utilisateurs des argiles, en particulier les agronomes, ont pris conscience que ce qui était considéré comme « argile » était constitué par des substances diverses sous forme de particules de très petites tailles. Les techniciens ont pu constater que les propriétés de plasticité et d'adsorption de leurs matériaux étaient en relation avec la présence de particules fines ; la taille de 2 µm a été fixée par les agronomes comme limite supérieure de la fraction argileuse. En donnant cette spécification, on englobait des minéraux de natures très différentes.

L'argile (ou plutôt les argiles, car il en existe plusieurs sortes) n'est pas le seul colloïde minéral du sol. Elle est souvent mélangée à des débris de quartz très fins (1 à 2 µm), de la silice plus ou moins hydratée, des oxydes de fer et d'alumine, des cristaux de calcaire très fins. L'ensemble constitue les colloïdes minéraux que l'analyse granulométrique classe dans la fraction argile (moins de 2 µm). On les appelle aussi parfois le « complexe d'altération ». On retiendra deux définitions de l'argile. L'une granulométrique : ce sont des particules de taille inférieure à 2 micromètres. L'autre minéralogique : ce sont des silicates phylliteux. En d'autres termes, ce sont des microcristaux qui ont l'aspect de feuilles. D'une variété à l'autre, la structure cristalline est différente, et la présence en faible ou grande quantité de défauts conduit à des densités de charge surfacique très différentes selon le type d'argile considéré. Ces feuillets vont alors se structurer dans l'espace de manières très diverses, et adopter différents comportements en fonction de l'état de dispersion ou d'agrégation des feuillets.

Plus de 16 variétés minéralogiques d'argiles et d'oxydes sont citées par les spécialistes de la science du sol. L'objectif ici n'est pas de décrire de manière exhaustive tous ces colloïdes mais plutôt d'illustrer la différence, déjà introduite dans le chapitre précédent, entre les particules à charges permanentes et les particules à charges variables, à travers les cas de 3 variétés d'argiles (kaolinite, illite et smectite) et de 5 oxydes de fer (goethite, hématite, ferrihydrite, lépidocrocite, fougérite). Il s'agit aussi de donner quelques éléments de pédologie permettant d'illustrer la manière dont la classification des sols peut aider à prévoir quelles variétés minéralogiques sont présentes dans un sol donné.


Fig. 1 – Le feuillet de kaolinite est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. http://virtual-museum.soils.wisc.edu.

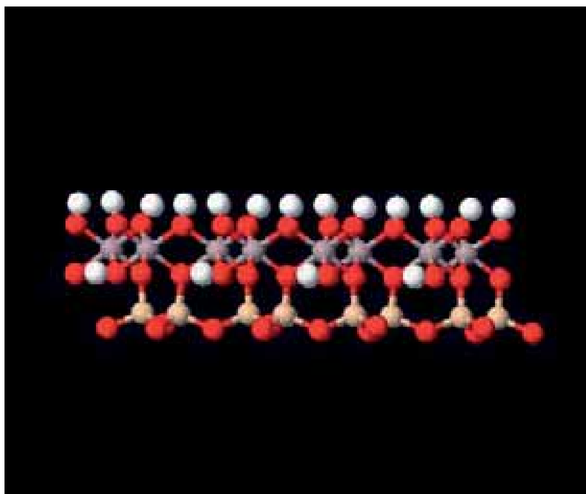

Fig. 2 – Les tétraèdres sont remplis de silicium Si^{4+} (jaune pale) et les octaèdres d'aluminium Al^{3+} (gris). La face octaèdrique est constituée d'un tapis d'hydroxyles, tandis que la face tétraédrique est constituée d'un tapis d'oxygène. http://virtual-museum.soils.wisc.edu.


Fig. 3 – Les plaquettes de kaolinite sont constituées de l'empilement de plusieurs dizaines de feuillets. Entre les feuillets, un tapis d'oxygène fait face à un tapis d'hydroxyle, qui forment des liaisons hydrogène. http://virtual-museum.soils.wisc.edu.

2.1. Argiles

Kaolinite

L'étymologie du mot kaolin provient du chinois *Gaoling*, du nom d'une carrière située dans la province de Jiangxi, en Chine, où la porcelaine chinoise a été inventée. Outre son utilisation dans la fabrication de la porcelaine, la kaolinite est une argile blanche utilisée comme charge minérale dans la fabrication du papier.

Structure cristallochimique

La kaolinite est formée de feuillets de type 1 : 1, résultant de l'association d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique (Fig. 1). Il n'y a pas de substitution dans les couches et le feuillet ainsi formé est électriquement neutre. Les tétraèdres sont remplis de silicium Si^{4+} et les octaèdres d'aluminium Al^{3+}. La couche octaédrique, appelée parfois couche gibbsitique, présente une surface hydroxyles vers l'extérieur (Fig. 2). Cette face octaédrique possède donc des propriétés de surface différente de la couche tétraédrique, appelée parfois couche basale, dont la surface externe est constituée d'oxygènes. Les feuillets s'empilent de manière régulière et sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes et des forces de Van der Waals (Fig. 3). La distance entre deux feuillets est de 7 Å et il n'y a pas d'espèces interfoliaires. L'empilement des feuillets conduit à la formation de cristaux à forme plaquettaire dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres pour des dimensions latérales de l'ordre du micron.

Occurrence dans la nature

La kaolinite est une argile présente à la fois dans les régions tempérées et tropicales humides. Elle est le minéral argileux type des sols tropicaux rouges et jaunes où elle est associée à l'hématite et la goethite, oxydes de fer qui colorent ces sols. Le schéma de Millot (1979) illustre la prédominance de la kaolinite dans les zones tropicales humides et équatoriales (Fig. 4). Dans ce qui suit, la formation des sols tropicaux est décrite de manière détaillée, car d'autres colloïdes minéraux, décrits par la suite, sont présents dans ces formations en association avec la kaolinite : la goethite (p°X), l'hématite (p°X) et la gibbsite (p°X).

Sols tropicaux

Des sols très anciens et très altérés
Dans les régions froides et tempérées, aux périodes de refroidissement, les glaciers ont raboté les sols d'autrefois, mettant la roche à nue. Leur retrait a permis la formation de nouveaux sols qui ne comptent pas plus de quelques dizaines de milliers d'années. Les régions tropicales n'ont pas connus les glaciers. Les sols rouges ou jaunes qui s'y trouvent sont beaucoup plus anciens. Leur âge se compte en dizaines de millions d'années (Fig. 5). Les processus d'altération géochimique sont beaucoup plus avancés pour ces sols, à tels points que le qualificatif d'« altérites » est souvent employé pour les désigner. Leurs profondeurs[1], leurs couleurs ocres et leurs compositions sont le reflet de leur ancienneté.

Etendue à travers le monde
Ces sols ont longtemps été désignés par le mot *latérite*, terme introduit par Buchanan en 1807. Selon Tardy (1993), le tiers de la surface des terres émergées est recouverte de latérites (Fig. 6) et la moitié de l'humanité vit sur les latérites : le milieu latéritique occupe dans le monde une place socio-économique considérable. Malheureusement, le terme de latérite, donné initialement à un matériau précis, a vu son sens s'élargir jusqu'à être synonyme de sol tropical dans l'expression *sol latéritique*. Il en a résulté la diffusion de l'idée fausse selon laquelle tous les sols de ces régions ont tendance à une induration rapide du fait de l'homme. Le mot latérite a donc été abandonné au profit de plusieurs autres. Sur la

[1] Ces sols ont des épaisseurs de plusieurs dizaines de mètres contre quelques dizaines de centimètres dans les zones tempérées.

carte de la répartition mondiale des sols de la FAO[2] (Fig. 37 p.115), ces sols sont (par ordre d'importance) : les acrisols (10 millions de km^2), les ferralsols (7,5 millions de km^2), les nitosols (2 millions de km^2), les plinthosols[3].

Evacuation des bases et de la silice

La formation des acrisols et ferralsols résulte de l'altération prolongée d'une roche en climat tropical et humide. Les minéraux constitutifs de cette roche sont dissous par les eaux de pluie et évacués par drainage pendant plusieurs millions d'années. Les substances minérales les plus solubles sont évacuées en premier. Le sol est le résidu de la fonte géochimique de la roche sous-jacente. En d'autres termes, le sol et les constituants qui le composent représentent ce qu'il reste après que les matières dissoutes aient été évacuées. Les bases (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) sont plus rapidement évacuées, ce qui conduit à une acidité importante du sol (pH 4-5 environ). De même, la silice est plus soluble que les oxydes de fer et d'aluminium. Elle est également évacuée de manière préférentielle. Les structures cristallines de l'illite, argile la plus répandue des sols des climats tempérés, et de la kaolinite, argile la plus représentative des sols tropicaux, illustrent cette évolution (Fig. 7). Par une succession de transformations complexes comprenant des phases de dissolution et reprécipitation, une illite soumise à un long processus d'altération chimique perd ces cations interfoliaires (K^+, et en moindre mesure Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}) et chacun de ces feuillets de type 2:1 perd une couche de tétraèdres de silice pour présenter une structure similaire à la kaolinite : pas de cations interfoliaires, feuillets de type 1:1.

Une composition chimique simple

Cette fonte géochimique aboutit à une simplification de la composition chimique de ces sols qui contraste avec la complexité de leur structuration en horizons très différenciés. 5 atomes seulement (Fe, Al, Si, O, H) composent les 5 minéraux majoritaires :

- quartz - SiO_2
- kaolinite - $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
- gibbsite - $Al(OH)_3$
- goethite - $FeO(OH)$
- hématite - Fe_2O_3

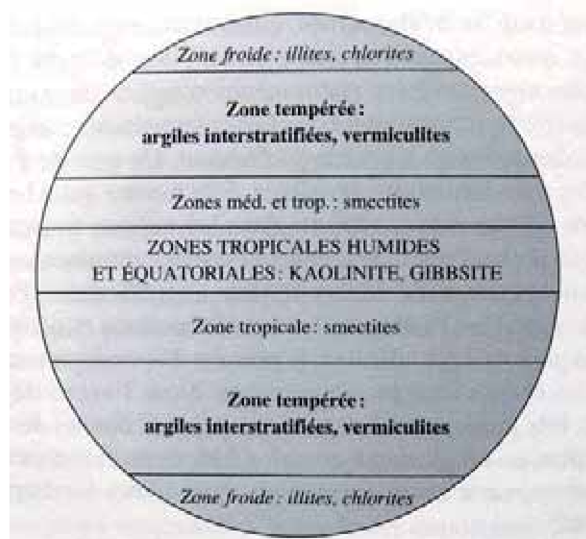


Fig. 4 – **Organisation des argiles au niveau du globe d'après Millot (1979). Lorsque l'altération est presque nulle, les argiles des sols sont directement héritées des substrats rocheux : illites et chlorites dominent. En zone tempérée, les argiles dérivent de la roche par légère transformation. En zone méditerranéenne s'observent les argiles riches en silice : les smectites. Au contraire, dans la zone intertropicale, la désilification est importante. On obtient de la kaolinite et souvent de la gibbsite.**

Durée en années	Degré de développement	Exemples
1000	Pas de différenciation visible des composés minéraux peu mobiles (Fe, Si, Al)	Sols alluviaux et colluviaux
3000 – 5000	Sol évolué à différenciation rapide	Podzol
50000 – 150000	Sol évolué à différenciation lente	Luvisol
300000 – 500000	Sols dégradés	Planosol
10 à 50 millions	Vieux résidus	Cuirasses ferrallitiques

Fig. 5 – **Durée approximative nécessaire à l'obtention d'un sol appartenant au type indiqué. Les cuirasses ferrallitiques des zones tropicales humides sont entre 100 et 1000 fois plus anciennes que les sols des climats tempérés. D'après Legros (2007).**



Fig. 6 – **Zones recouvertes par des latérites. D'après Tardy (1993).**



Fig. 7 – **Désilification progressive de la silice des minéraux argileux en milieu humide et drainant. D'après Legros (2007).**

[2] Food and Agriculture Organization

[3] A titre de comparaison, la surface totale des terres émergées est de 149,4 millions de km^2



Fig. 8 – **L'horizon de surface des sols tropicaux se présente fréquemment sous la forme d'une cuirasse dure comme de la pierre. Ici, au Burkina-Faso, cette cuirasse épaisse de plusieurs mètres est taillée en blocs à même la roche pour servir de briques.**



Fig. 9 – **La cuirasse latéritique est utilisée comme granulats pour les pistes, comme ici au Mali.**

Cuirasse et induration

Les teneurs en fer et en aluminium sont particulièrement élevées, en raison de la très faible solubilité de ces oxydes. Près de la surface, les accumulations ferrugineuses sont telles qu'elles aboutissent parfois à la formation d'un horizon dur comme de la pierre : la cuirasse (Fig. 8 et Fig. 9). Les oxydes de fer jouent alors le rôle de matrice cimentaire pour les autres particules du sol. Les accumulations de fer ou d'aluminium peuvent prendre d'autres formes plus subtiles comme des concrétions[4], des nodules[5], des pédotubules[6] ou des pseudo-sables. Ces derniers donnent parfois une superbe structure microgrenue aux horizons de surface (Fig. 10). Il s'agit de boulettes ayant entre 50 et 300 microns, composées de kaolinite et oxydes de fer englobant des grains de quartz. Le comportement est sableux, mais si l'on détruit ces agrégats en les malaxant longuement entre le pouce et l'index avec un peu d'eau, le matériel devient plastique et révèle une très forte teneur en argile. Ces pseudo-sables matérialisent les relations physico-chimiques particulières qui s'établissent entre fer et kaolinite.

Des sols à charges variables

La proportion d'oxydes de fer et d'aluminium est telle dans ces sols qu'ils présentent une chimie de surface très différente des sols des pays tempérés. Contrairement aux argiles, qui présentent essentiellement des charges de surface négatives indépendantes des conditions ambiantes, les oxydes de fer et hydroxydes d'aluminium possèdent une charge de surface variable avec le pH. En conditions acides, les surfaces de ces minéraux sont nettement chargées positivement. Ces sols constituent donc des systèmes mixtes, à charge hétérogène. La coexistence et les interactions de particules de charges opposées confèrent au sol des comportements différents de ceux observés dans les systèmes à charge homogène des régions tempérées. Dans certains sols à *charge variable* (ferralsols et acrisols par exemple), les surfaces des phyllosilicates sont plus ou moins recouvertes par des nanoparticules amorphes ou cristallisées d'oxydes de fer et d'aluminium de charge opposée. Ces revêtements présentent une grande surface réactive et aident la cimentation des particules plus larges les unes aux autres. A cause de ces interactions électrostatiques, des microagrégats stables et difficiles à disperser sont formés dans les sols à charge variable (**Qafoku et al., 2004 ; Yu, 1997 ; Theng, 1980**).



Fig. 10 – **Les agrégats de kaolinite et d'oxydes de fer peuvent prendre une structure de pseudo-sable, ici utilisés pour la confection de Blocs de Terre Comprimée, au Mali.**



Fig. 11 – **Ségou est une ville du Mali réputée pour ses enduits de terre rouge, dont la couleur est liée à la présence d'hématite, oxyde de fer rouge.**

[4] Accumulations locales indurées et de structure interne concentrique
[5] Accumulations locales indurées mais sans organisation interne
[6] Forme de tubes liée à un remplissage de trou de termite, racine, etc.

Profil type d'un ferralsol
Un ferralsol possèdent des horizons très bien différenciés (Tardy, 1993 ; Legros, 2007), bien que ceux-ci soient difficiles à observer en raison de leurs extraordinaires épaisseurs. Sur la Fig. 12, les profondeurs sont données à titre indicatif : le profil présente au total plusieurs dizaines de mètres.

A la base du profil, contre la roche mère, se trouve un horizon qualifié d'isaltérite : il correspond à la roche qui s'altère tout en gardant sa structure[7]. De loin, on pourrait croire que la roche est saine. De près, on s'aperçoit que le matériau perd sa cohésion : un couteau s'y enfonce. A l'appellation isaltérite, certains préfèrent le terme saprolithe qui vient du grec *sapros* = pourri et *lithos* = pierre. Si la structure est conservée, les minéraux d'origine, eux, sont transformés : les feldspaths se transforment en kaolinite, les micas noirs donnent à la fois de la kaolinite et de la goethite. En revanche, quartz et micas blancs sont conservés.

Au-dessus se trouve la lithomarge, aussi appelée saprolithe fine. Dans cet horizon, la structure originelle de la roche (lithostructure) est progressivement désorganisée pour laisser place à une structure caractéristique d'un sol (pédostructure). Les termites sont le principal moteur de cette transformation : elles creusent des galeries de plusieurs dizaines de mètres de profondeur, ingèrent des particules ayant jusqu'à 0,8 mm de diamètre, régurgitent et élaborent des boulettes qui sont leurs briques de construction. La Fig. 13 montre comment ces transformations interviennent. Les galeries sont rebouchées par des matériaux provenant de dessus, dans lesquels la kaolinite (blanc) et le fer (rouge, brun ou jaune) se séparent : la lithomarge est aussi qualifiée d'argiles bariolées (Fig. 14).

Au-dessus se trouvent trois horizons de plus en plus indurés, riches en fer et appauvris en kaolinite en allant vers la surface. Cette induration progressive est liée à la concentration en fer, liée à la disparition des autres éléments, en particulier la silice et en moindre mesure l'alumine. La kaolinite est détruite et les oxydes de fer se concentrent sous forme de goethite, puis, plus haut, sous forme d'hématite. Au fur et à mesure que la concentration en fer progresse, des concrétions ferrugineuses se forment, de plus en plus nombreuses et de plus en plus grandes. Dans l'horizon tacheté, aussi appelé plinthite, des nodules ferrugineux se forment dans une matrice de quartz et de kaolinite : cet horizon est peu induré. Au-dessus, se trouve la carapace, un peu plus riche en fer et indurée, qui se brise à la main. Enfin, au-dessus, la cuirasse est l'aboutissement de cette concentration en fer et de la disparition simultanée de kaolinite : les nodules de fer laissent place à une concrétion massive dure comme de la pierre, appelée aussi pétroplinthite. Cette cuirasse se démantèle en surface sous la forme d'un horizon gravillonaire.

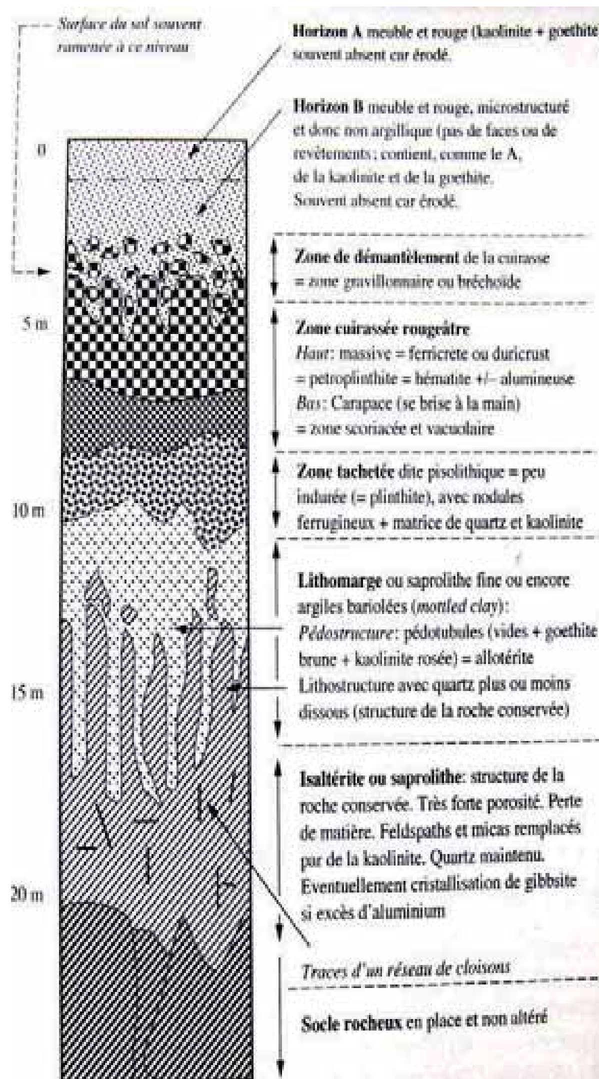


Fig. 12 – Profil type d'un ferralsol. D'après Legros (2007).

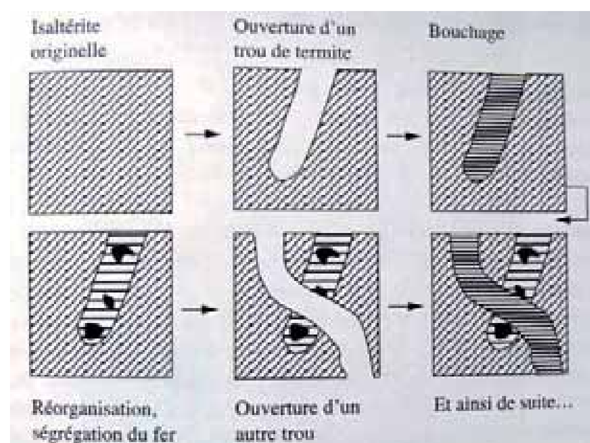


Fig. 13 – Rôle des termites dans l'évolution et l'organisation d'un ferralsol. D'après Legros (2007).


Fig. 14 – Les veines blanches dans un échantillon de ferralsol sont constituées de kaolinite, qui rebouchent les galeries creusées par les termites.

[7] Ceci justifie l'appellation « iso-volume-altérite » contractée en isaltérite



Fig. 15 – **Carrière de Gargas, où l'ocre du Roussillon est encore en exploitation.**
Photo : http://tchorski.morkitu.org/4/4642.htm

Au dessus de la cuirasse, un horizon meuble et rouge, riche en kaolinite et en goethite, est parfois présent. Les termites, qui vont chercher leurs matériaux de construction utiles à la confection des termiètières sous la cuirasse, dans la lithomarge, sont peut-être à l'origine de cet horizon.

Ocres

Des sols tropicaux, riches en fer et en kaolinite, sont aussi présents en France : ce sont les ocres rouges et ocres jaunes de Provence. Ces paléosols ont été formés il y a 100 millions d'année, à une époque géologique où la Provence connaissait un climat tropical humide. L'altération de sédiments marins, émergés à la suite du rapprochement du bouclier africain, a donné naissance à des dépôts de 15 à 20 mètres d'épaisseur. Les paysages colorés des ocres de Roussillon (Fig. 15 et Fig. 17) et du colorado provençal de Rustrel (Fig. 16) sont les exemples les plus spectaculaires, bien que l'on trouve des dépôts d'ocres à d'autres endroits comme dans la Nièvre. Les ocres rouges sont constituées d'un mélange d'hématite et de kaolinite tandis que les ocres jaunes sont un mélange de goethite et de kaolinite. Il y a un siècle, ces ocres faisaient l'objet d'une exploitation industrielle (Fig. 18) : les matières les plus fines étaient séparées par lavage et servaient de pigments, pour les façades notamment.



Fig. 16 – **Colorado de Rustrel.**
Photo : http://www.cartesfrance.fr/carte-france-ville/84103_Rustrel.html

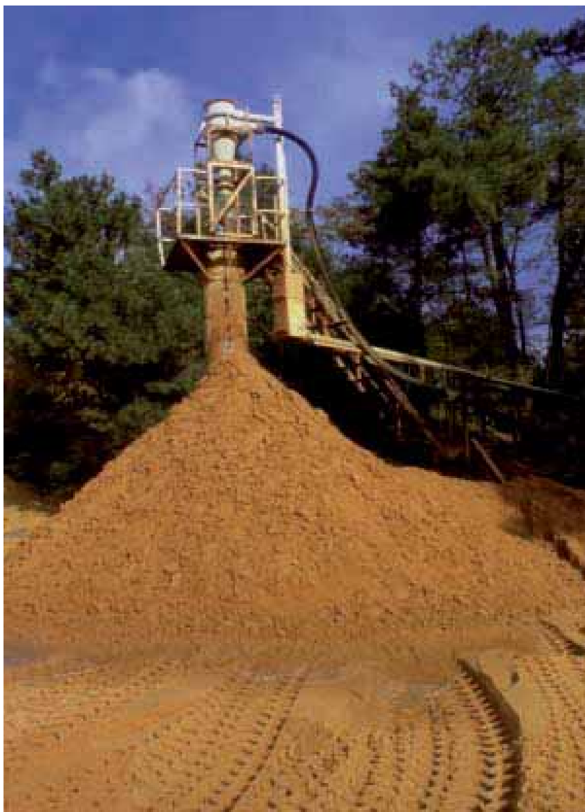


Fig. 17 – **Carrière de Gargas.**
Photo : http://tchorski.morkitu.org/4/4642.htm

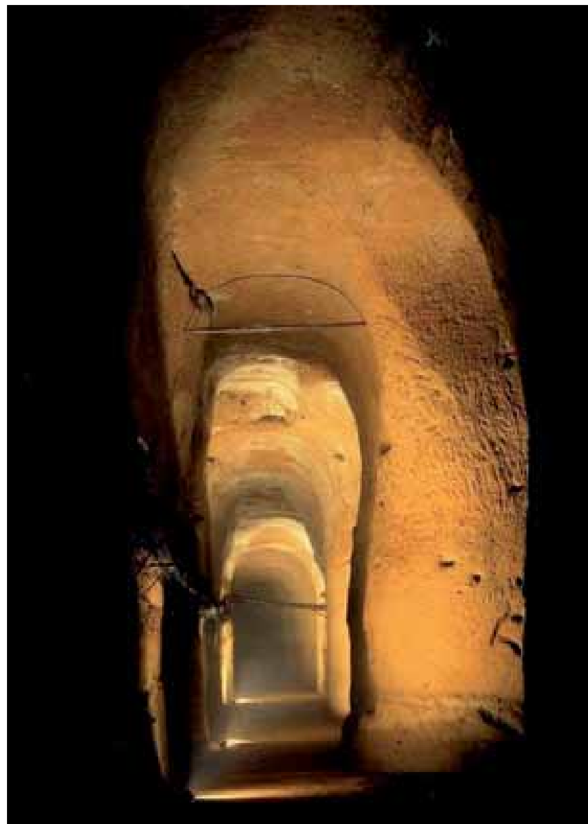


Fig. 18 – **Anciennes mines de Bruoux**
Photo : http://www.mines-bruoux.com/

Gisements de kaolin

Outre sa présence dans les sols des régions tropicales et tempérées, où elle est mélangée à d'autres minéraux, la kaolinite se trouve dans des gisements (Fig. 19) de kaolin presque purs (Fig. 20) où elle est exploitée pour l'industrie de la céramique et du papier. Le kaolin est la matière première utilisée dans la fabrication de la porcelaine, découverte et invention chinoise qui a eu lieu à Jingdezhen. Aujourd'hui, le premier pays producteur de kaolin reste les États-Unis d'Amérique. Des gisements importants existent aussi au Brésil, en Ukraine, en Chine, et en Grande-Bretagne, tout particulièrement dans les Cornouailles. En France, il existe des carrières de kaolin à Ploemeur (Morbihan), Berrien (Finistère), Échassières (Allier), Saint-Yrieix (Haute-Vienne), Larnage (Drôme) et Rochefort-Samson (Drôme).

Les gisements sont dits « primaires » lorsqu'ils proviennent de l'altération sur place de roches granitiques. Le kaolin, qui provient de l'altération des feldspaths, est alors mélangé à des paillettes de mica et des sables de quartz, directement hérités du granite. Les gisements « secondaires » résultent de l'entraînement de kaolin à partir de gisements primaires, et de sa redéposition. Ces dépôts se forment dans des poches plutôt qu'en vastes couches stratifiées et ils sont relativement exempts d'impuretés minérales comme le fer, d'où leur couleur blanche caractéristique.

Un gisement de kaolin primaire se forme lorsque l'érosion est plus lente que l'altération. Dans le cas contraire, l'érosion donne naissance à un chaos granitique. A Ploemeur (Thomas, P., 2006), le granite est complètement altéré sur une épaisseur d'au moins 100 mètres sous la surface actuelle (Fig. 21). Le gisement est un mélange de quartz, de muscovite et de quelques feldspaths résiduels dans une matrice argileuse faite de kaolin. Les exploitants de ces carrières sortent l'ensemble de la roche altérée, la concassent et la broient, ce qui est assez facile vu son degré d'altération, mélangent le broyat à de grandes quantités d'eau, et laissent décanter. Les fines particules de kaolin, les dernières à sédimenter, sont alors récupérées au sommet des bacs de décantation.



Fig. 20 – Blocs de kaolin après extraction et avant concassage. Photo : www.le-concasseur.com/broyeurs/moulin-de-broyage-de-kaolin



Fig. 21 – Carrière de kaolin de Ploemeur en Bretagne.

Fig. 19 – Mine de kaolinite dans l'oblast de Roussée en Bulgarie. Photo : Nikola Gruev, wikipédia.



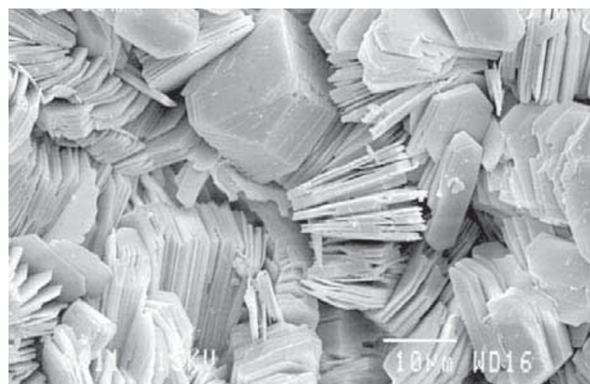


Fig. 22 – Kaolinites de tailles exceptionnellement élevées (dimensions latérales de l'ordre de 10 à 20 µm) cristallisées dans un grés. La forme en plaquette hexagonale Les kaolinites des sols sont de 4 à 200 fois plus petites. Photo : Liewig.

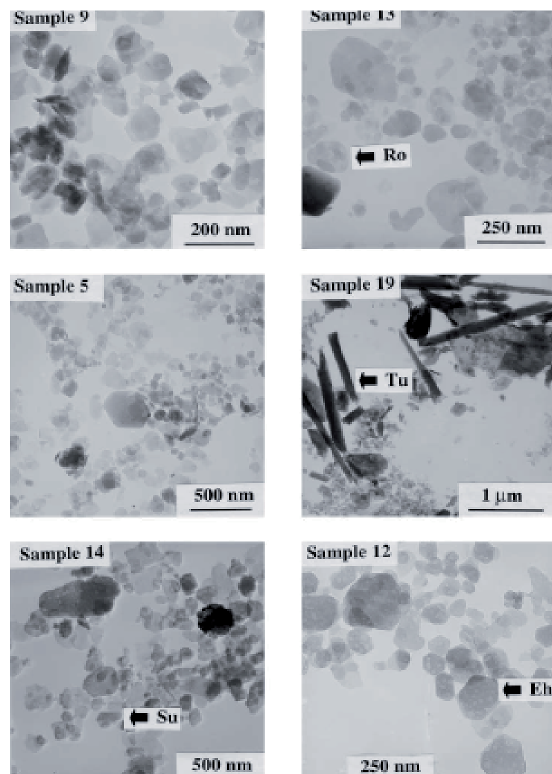


Fig. 23 – Kaolinites de très petites tailles, inférieures à 100 nm, observées dans des sols tropicaux au Brésil. D'après Melo et al. (2001).

Taille et morphologie des particules

Les kaolinites sont des particules planes (Fig. 22) dont le rapport entre les dimensions latérales et l'épaisseur est équivalent à celui d'une pièce de monnaie. Le rapport d'aspect (diamètre/épaisseur) des kaolinites est très faible par rapport aux autres argiles : Brady et al. (1996) mesurent un rapport d'aspect compris entre 2 et 10 pour des kaolinites de gisement, alors que celui des smectites peut dépasser 500 (Tombacz et Szekeres, 2004 ; 2006 ; Wan et Tokugana, 2002). Les plaquettes de kaolinite sont donc plus épaisses. Les bords représentent jusqu'à 20% de la surface totale, tandis qu'ils ne constituent qu'1% de la surface totale des smectites. Les propriétés rhéologiques des argiles étant en grande partie contrôlées par des assemblages de type bord-face, il semble que ce rapport d'aspect confère aux kaolinites une plus grande sensibilité de la viscosité apparente des dispersions aux variations de pH et de force ionique (cf. p.169). Les kaolinites de gisement, très bien cristallisées, ont souvent l'apparence de plaquettes hexagonales régulières, contrairement à leurs homologues des sols, qui adoptent une morphologie plus accidentée. L'extension latérale des plaquettes est de l'ordre du micron et leur épaisseur est de quelques dixièmes de microns. Le tableau de Ma et Eggleton (1999a) de la Fig. 24) relève des valeurs de a littérature allant de 0,4 à 1,5 microns pour les dimensions latérales et allant de 18 à 81 nm pour l'épaisseur. Brady et al. (1996) mesurent des épaisseurs comprises entre 40 et 70 nm, ce qui représente un empilement de 50 à 100 feuillets. Les kaolinites des sols, en particulier celles des zones tropicales, sont généralement plus petites et n'excèdent pas 0,1 micron (Fig. 23) tandis que les argiles de gisement peuvent atteindre plusieurs microns : les plus grandes sont donc environ 50 fois plus grandes que les plus petites. Des cristallites de très grande taille sont parfois présents dans les grès (Fig. 22). La taille jouant un rôle prépondérant sur toutes les autres propriétés (gonflement, capacité d'échange cationique, cohésion, etc.), il est délicat d'extrapoler le comportement d'une argile à partir de sa simple appartenance à une famille minéralogique. Par exemple, si les kaolinites sont connues dans nos régions pour produire des matériaux friables et qui résistent mal aux eaux de pluie, il est probable que des kaolinites de très petites tailles, comme celles qui se trouvent dans les zones tropicales, possèdent de très bonnes propriétés de cohésion. Des kaolinites de différentes formes et tailles peuvent coexister au sein d'un même horizon de sol. Dans les ferralsols (Tardy, 1993), des microcristaux de grande taille (5 microns) cohabitent avec des particules extrêmement fines (< 0,5 microns). Les premières, bien cristallisées, dérivent de l'altération des micas (10-50 microns) de la roche-mère et contiennent peu de défauts (substitution en fer inférieure à 1%). Les processus d'altération entraînent la dissolution d'une partie de ces particules de grande taille.

Fig. 24 – Dimensions du cristal et capacité d'échange cationique expérimentale et théorique d'une série d'échantillons de kaolinite d'origines différentes. D'après Ma et Eggleton (1999a).

Table 3. Comparison of theoretical CEC with experimental CEC and the crystal size.

Sample no.	Clay fraction (nm)	Diameter: l (nm)	Thickness: h (nm)	CEC(e) $x = 1$	CEC(b) $y = 1$	CEC(s)	Theoretical CEC[1] (mol Kg^{-1})	Experimental CEC (mol Kg^{-1})	CEC(e) $x = 2$	CEC(b)[2] Calculated	CEC(b)[3] (%)
PONG7	<2000	1200	81	0.007	0.017	0.001	0.025	0.028	0.013	0.014	49
PONG7	500–1000	750	59	0.011	0.023	0.001	0.035	0.034	0.021	0.011	33
GV57	500–1000	750	18	0.011	0.077	0.003	0.090	0.100	0.021	0.076	76
ST	<2000	1000	38	0.008	0.036	0.001	0.046	0.046	0.016	0.029	62
NT	<2000	1000	36	0.008	0.038	0.002	0.048	0.050	0.016	0.032	65
PF	<2000	1000	41	0.008	0.034	0.001	0.043	0.052	0.016	0.035	67
C1175	1000–2000	1500	32	0.005	0.043	0.002	0.050	0.054	0.011	0.042	77
C1175	500–1000	750	35	0.011	0.039	0.002	0.052	0.056	0.021	0.033	59
C1875	1000–2000	1500	54	0.005	0.026	0.001	0.032	0.038	0.011	0.026	69
C1875	500–1000	750	44	0.011	0.031	0.001	0.043	0.044	0.021	0.021	49
C1875	200–500	400	39	0.020	0.035	0.001	0.057	0.050	0.040	0.009	17
C1925	1000–2000	1500	54	0.005	0.026	0.001	0.032	0.038	0.011	0.026	69
C1925	500–1000	750	42	0.011	0.033	0.001	0.045	0.044	0.021	0.021	49

[1] Theoretical CEC = CEC(e)(x = 1) + CEC(b)(y = 1) + CEC(s).
[2] Calculated CEC(b) = Experimental CEC − CEC(e)(x = 2) − CEC(s).
[3] CEC(b)% = Calculated CEC(b)/Experimental CEC × 100.

Elles reprécipitent pour former les deuxièmes, qui sont plus petites, plus désordonnées et plus riches en fer (> 2%). De plus leur morphologie n'est pas toujours plane, par exemple en forme de « coquille » selon l'expression de Tardy (1993). Cette plus faible dimension est à mettre en rapport avec la plus grande proportion de défauts au sein du cristal, qui lui-même est à mettre en relation avec l'augmentation de la charge de surface des particules.

Propriétés de surface

Lorsque l'on considère les propriétés de surface de la kaolinite, il est essentiel de faire une distinction entre les propriétés de surface des feuillets situés à l'intérieur de la plaquette et les propriétés de surface extérieures de la plaquette. En effet, les feuillets intérieurs et les feuillets extérieurs (dont une des deux faces est en contact avec la solution aqueuse) possèdent des charges de surface différentes. Celles des premiers contrôlent les faibles propriétés de gonflement et de fissuration des kaolinites. Celles des seconds contrôlent l'état de dispersion et les différents modes d'organisations spatiales des plaquettes, qui elles-mêmes influencent les propriétés rhéologiques du matériau saturé d'eau.

Propriétés de surface des feuillets intercristallins

La neutralité et l'épaisseur du feuillet

La liaison des feuillets face contre face au sein d'un cristal provient de leur extrême proximité, elle-même liée à l'absence de cations interfoliaires, elle-même liée à la neutralité du feuillet. Cette neutralité provient de l'absence de défauts (substitutions isomorphes) à l'intérieur du réseau cristallin. Par conséquent, dans le cristal, l'épaisseur du feuillet et de l'espace interfoliaire est de seulement 7 Å (Fig. 25).

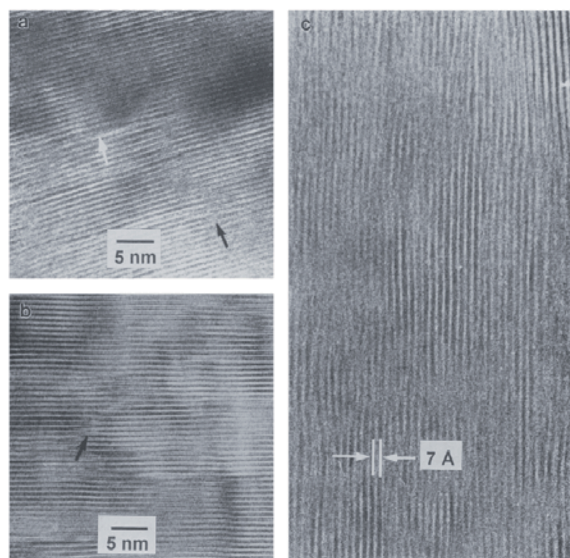


Fig. 25 – Images en Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution montrant l'empilement des feuillets à 7 A pour 3 kaolinites d'origines différentes. D'après Ma et Eggleton (1999b).

L'absence de gonflement intercristallin

L'espace interfoliaire étant trop étroit, le cristal de kaolinite ne peut accueillir de molécules d'eau entre ses feuillets. Ses dimensions restent stables et il ne présente aucun gonflement intercristallin lorsqu'il est plongé dans l'eau (Fig. 26). La quantité d'eau nécessaire pour liquéfier une boue de kaolinite est ainsi beaucoup plus faible que celle nécessaire pour liquéfier une boue d'argile gonflante de type smectite (Fig. 27). Au séchage, une boue de kaolinite présente ainsi beaucoup moins de retrait (Fig. 28).



Fig. 26 – Différence de gonflement dans l'eau entre une kaolinite (à droite) et une argile gonflante de type smectite (à gauche).



Fig. 27 –Différence de viscosité entre une boue de kaolinite (à droite) et une boue de smectite (à gauche) pour un même ratio solide/liquide.



Fig. 28 – Différence de retrait entre une boue de kaolinite et une boue de smectite.

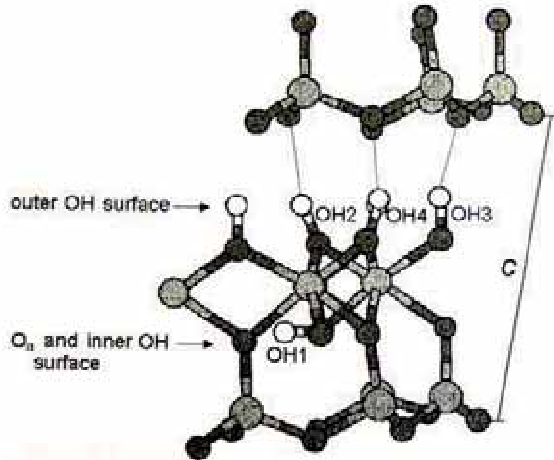


Fig. 29 – Représentation schématique des liaisons hydrogènes formées entre les hydroxyles de la face octaédrique et les oxygènes de la face tétraédrique du feuillet suivant dans un cristal de kaolinite. D'après Brigatti et al. (2006).

La nature des liaisons interfoliaires

La superposition d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'alumine conduit le feuillet à présenter deux grandes faces différentes. La couche tétraédrique présente vers l'extérieur un plan d'atome d'oxygènes (dont la valence est intégralement complétée par le silicium Si^{4+}) tandis que la couche octaédrique présente vers l'extérieur un plan d'hydroxyles, chaque oxygène étant lié à un atome d'hydrogène (Fig. 29). Lorsque deux feuillets s'empilent dans le cristal, un tapis d'hydroxyles fait face à un tapis d'oxygènes. Cette disposition favorise les liaisons hydrogènes, auxquelles s'ajoutent les interactions attractives de Van Der Waals liées à la grande proximité des feuillets. Ainsi ces derniers sont ordinairement inséparables et l'empilement de plusieurs dizaines à centaines de feuillets produit des plaquettes rigides et indéformables. Quelques équipes de recherche ont cependant réussi à séparer les feuillets de kaolinite en utilisant de petites molécules à fort moment dipolaire, comme l'urée par exemple (**Gardolinski et al., 2001**). Celles-ci agissent comme des « ciseaux moléculaires » capables de couper les liaisons hydrogènes existantes et de les remplacer par de nouvelles en s'intercalant entre les feuillets.

<u>Propriétés de surface de la plaquette</u>

La plaquette de kaolinite possède des densités de charge de surface hétérogènes dont la nature exacte fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses discussions. Cette hétérogénéité est liée à la présence de 3 faces cristallines qui possèdent des propriétés de surface différentes : la face basale tétraédrique, la face basale octaédrique et les bords. De plus, il n'est pas rare que dans les sols, les cristaux de kaolinite soient recouverts par un ou plusieurs feuillets de nature différente (feuillet de smectite ou de pyrophyllite) : la grande face recouverte présente alors les propriétés de surface d'une smectite ou d'une pyrophyllite.

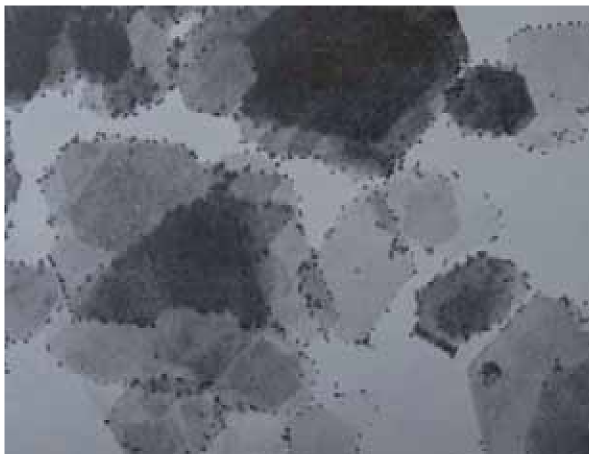


Fig. 30 – Particules d'or colloïdal négatives adsorbées sur les bords positifs de plaquettes de kaolinite. D'après Thiessen (1942).

Une particule chargée

Malgré la neutralité du feuillet intercristallin, la plaquette de kaolinite est chargée. Ainsi la Capacité d'Echange Cationique de la kaolinite n'est pas nulle : elle est de l'ordre de 10 cmol (+)/kg. Cette valeur est bien plus faible que la CEC de la smectite (environ 100 cmol(+)/kg) et de l'illite (25 cmol(+)/kg). Il ne faut toutefois pas en déduire que la densité de charge négative de surface d'une plaquette de kaolinite est beaucoup plus faible que celle d'une illite ou d'une smectite. En effet, cette charge négative se répartit sur une surface bien plus petite dans le cas d'un cristal de kaolinite (environ 20 m^2/g) que dans le cas d'une smectite (environ 800 m^2/g) ou d'une illite (environ 100 m^2/g). Un calcul rapide du rapport entre ces valeurs moyennes de CEC de ces 3 argiles et ces valeurs moyennes de leurs surfaces spécifiques indiquent une densité de charge négative de surface moyenne de 5 μmol/m^2 pour la kaolinite, de 1,5 μmol/m^2 pour la smectite et 2,5 μmol/m^2 pour l'illite. La plaquette de kaolinite présente donc une réactivité de surface importante et les propriétés colloïdales des mélanges kaolinite/eau sont sensibles aux variations de composition chimique de la solution aqueuse (pH et force ionique par exemple).

Charges variables et permanentes

Les propriétés colloïdales particulières des argiles proviennent de la coexistence simultanée de charges électriques variables et de charges électriques permanentes à la surface des cristallites (**Bolland et al., 1980 ; Schroth et Sposito, 1997 ; Sposito, 1992**) : cette dualité différencie les argiles des oxydes, ces derniers présentant exclusivement des charges variables qui varient avec le pH et la force ionique. Lorsque le milieu s'acidifie, des protons viennent se fixer sur des oxygènes libres de surface et la charge tend à devenir positive. A l'inverse, lorsque le milieu devient basique, certains sites hydroxylés de surface libèrent des protons dans la solution et la charge surfacique devient négative. Les charges permanentes sont dues à des défauts à l'intérieur des feuillets. Certains cations du réseau cristallin sont remplacés par des atomes de valences plus faibles (Mg^{2+} remplace Al^{3+} dans un site octaédrique ou Al^{3+} remplace Si^{4+} dans un site tétraédrique par exemple). Les substitutions s'effectuent entre cations de tailles similaires : on

parle donc de substitutions isomorphes. Elles créent un excès de charges négatives qui ne varient pas avec le pH. La question qui n'est pas parfaitement résolue pour la kaolinite est la suivante : comment se répartissent les charges permanentes et les charges variables sur la face tétraédrique, la face octaédrique et les bords ?

Le modèle des charges permanentes sur les faces et variables sur les bords

Il est fréquent de considérer que les grandes faces portent des charges permanentes (substitutions de cations Al^{3+} par des cations M^{2+} dans la couche octaédrique et de cations Si^{4+} par des cations M^{3+} dans la couche tétraédrique) tandis que les bords présentent des charges variables. Cette hétérogénéité de charge est magnifiquement illustrée par le cliché de la Fig. 30, où des particules colloïdales d'or, chargées négativement, sont adsorbées uniquement sur les bords des plaquettes, et non sur les faces. Cette interprétation fut d'abord présentée par **Van Olphen (1963)**, puis reprise par bien d'autres chercheurs (**Rand et Melton, 1977 ; William et William, 1978**). Elle permet de donner une explication claire et cohérente aux variations de viscosité apparente d'une boue d'argile en fonction du pH (**cf. p.167**).

Limites du modèle

Les Fig. 31 et Fig. 32 montrent les différences de Capacités d'Echanges Cationiques et Anioniques entre la gibbsite et la kaolinite en fonction du pH. Ces deux courbes confirment et contredisent à la fois le modèle des charges permanentes sur les faces et variables sur les bords présenté précédemment.

Elles le confirment parce qu'elles mettent clairement en évidence la différence entre le comportement de type oxyde de la gibbsite, uniquement gouverné par des charges variables avec le pH, et le comportement de type argile de la kaolinite, caractérisé par la présence simultanée de charges variables et permanentes. En effet, pour la gibbsite, les Capacité d'Echanges Cationiques et Anioniques s'annulent au même pH : à ce pH, la charge de surface est nulle, au-dessus, elle est négative, au-dessous, elle est positive. Pour la kaolinite, il n'existe aucun pH où la CEC et la CEA sont simultanément nulles : la particule est toujours chargée. Au pH où la CEC et la CEA sont égales, la quantité de charges négatives est égale à la quantité de charges positives. A ce pH, la mobilité électrophorétique est nulle (Fig. 33) car la particule est globalement neutre, bien qu'elle porte des charges positives et négatives. Cette situation est caractéristique des argiles, dont la proportion de charges permanentes ne varie ni avec le pH, ni avec la force ionique.

Elles le contredisent parce qu'elles remettent en question la vision d'une CEC fixe essentiellement liée à la présence d'une charge permanente sur les grandes faces : la CEC varie fortement avec le pH. Il est clair que les charges variables contribuent aussi à la CEC. Comme dans le cas de la gibbsite, cette contribution varie avec le pH. **Ma et Eggleton (1999a)** ont calculé que les charges permanentes ne contribuent qu'à 5% de la CEC de la kaolinite. Selon eux, la quantité de charge variable des bords est trop faible pour pouvoir expliquer la grande variation de la CEC de la kaolinite avec le pH : cela signifie que des charges variables sont également présentes sur les faces. Dans ce modèle, **Ma et Eggleton (1999a)** considèrent que la CEC totale est la somme d'une contribution d'une charge permanente présente sur la face tétraédrique, d'une charge variable présente sur les bords ainsi que d'une charge variable présente sur la face octaédrique : selon eux, la majeure partie de la CEC est liée à la charge variable présente sur la face octaédrique. Les résultats expérimentaux s'accordent très bien avec le modèle (Fig. 24).

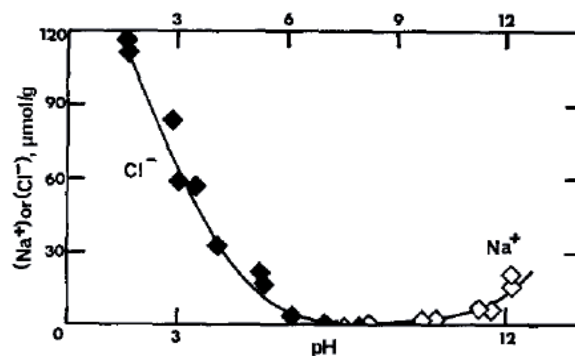


Fig. 31 – Capacités d'échange anionique et cationique en fonction du pH de particules de gibbsite. D'après Ferris et Jepson (1975).

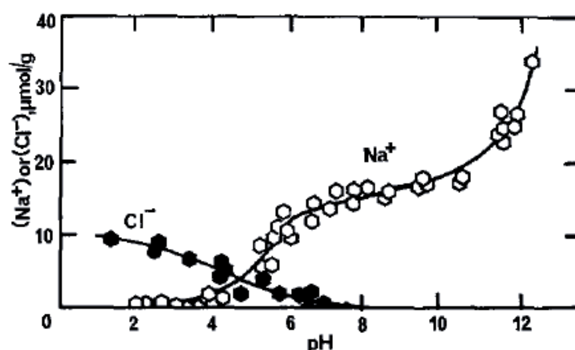


Fig. 32 – Capacités d'échange anionique et cationique en fonction du pH de particules de kaolinite. D'après Ferris et Jepson (1975).

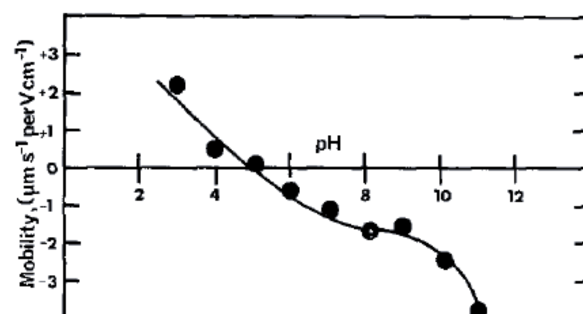


Fig. 33 – Mobilité électrophorétique de particules de kaolinite. D'après Ferris et Jepson (1975).

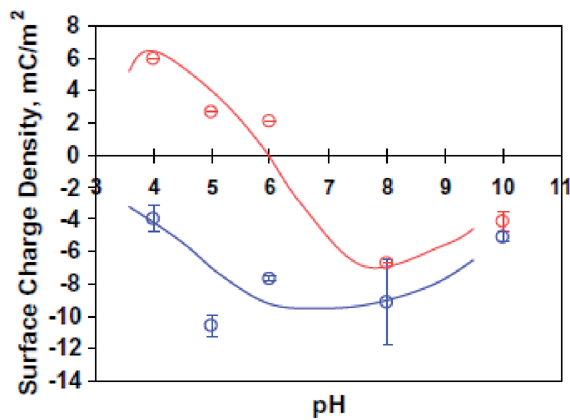


Fig. 34 – Charges de surface de la face tétraédrique (bleu) et de la face octaédrique (rouge) en fonction du pH, mesurée à l'aide d'un Microscope à Force Atomique. D'après Gupta et Miller (2010).

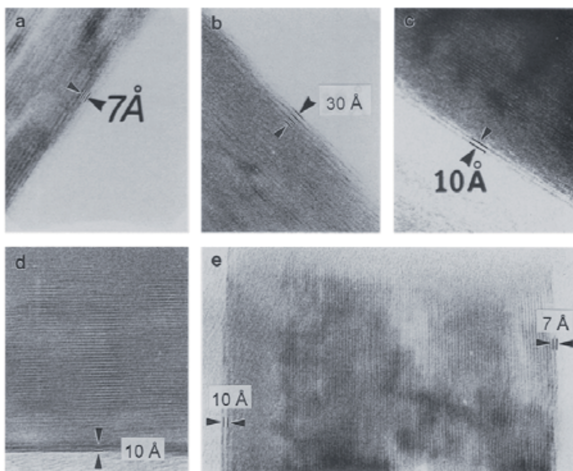


Fig. 35 – Observation par HRTEM des feuillets extérieurs de plaquettes de kaolinite. a – feuillet à 7 A attendu. b – 3 feuillets à 10 A recouvrent la plaquette. c – 1 feuillet à 10 A recouvre la plaquette. d – Idem – e – Un feuillet à 10 A sur une face et un feuillet à 7 A sur l'autre. D'après Ma et Eggleton (1999b).

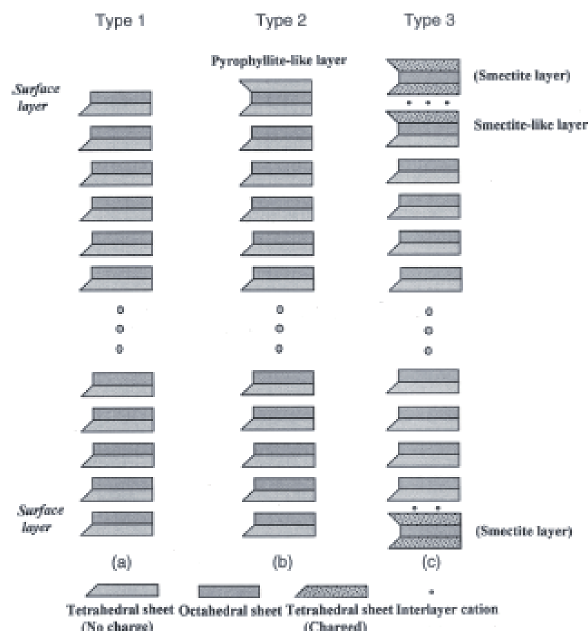


Fig. 36 – Classification des kaolinites selon trois types différents en fonction de la nature des feuillets extérieurs. D'après Ma et Eggleton (1999b).

Le modèle des charges permanentes sur la face tétraédrique et des charges variables sur la face octaédrique et sur les bords

En résumé, la face octaédrique ne porte pas de charge permanente due à des substitutions isomorphes mais une charge variable, comme les bords. Cette proposition a été récemment confirmée par mesure directe à l'aide d'un microscope à force atomique (Gupta et Miller, 2010 - Fig. 34). Ces mesures par AFM indiquent que la face octaédrique est positive en dessous de pH 6 et négative au-dessus de pH 8, le point isoélectrique se situant entre ces deux pH, tandis que la face tétraédrique est négative sur toute la plage de pH mesurée (entre pH 4 et pH 10). Ces résultats soulèvent un certain nombre de questions.

Comment expliquer le célèbre cliché de Thiessen (1942) (Fig. 30) qui montre clairement un résultat différent (bords positifs, faces octaédrique et tétraédrique négatives) ? Une première hypothèse est que les bords présentent un point isoélectrique différent et supérieur à celui de la face octaédrique : Thiessen (1942) aurait alors réalisé son cliché à un pH situé entre les PIE des bords et de la face octaédrique. Une deuxième hypothèse est que la face octaédrique de la kaolinite utilisée par Thiessen (1942) est recouverte par des feuillets de type 2:1 (voir paragraphe ci-dessous). Il serait intéressant de reproduire l'expérience de Thiessen (1942) avec une kaolinite dont on sait que la face octaédrique n'est pas recouverte par un feuillet de nature différente et à un pH inférieur à 6, afin de confirmer les mesures obtenues par AFM : l'observation au MET devrait alors montrer des particules d'or colloïdales négatives adsorbées à la fois sur les bords et sur les faces octaédriques, mais pas sur les faces tétraédriques.

D'autre part, comment expliquer que les grandes faces de la gibbsite possèdent des propriétés de surface différentes de la couche octaédrique de la kaolinite (souvent appelée couche gibbsitique) ? Les sites hydroxyles de surface de la face octaédriques sont coordinés à deux aluminiums (dicoordinés), alors que les bords présentent des sites hydroxylés monocoordinés et sont pour cette raison beaucoup plus réactifs.

3 types différents de kaolinite

Par ailleurs, le résultat précédent, obtenu par AFM, ne peut pas être généralisé à toutes les kaolinites. Ma et Eggleton (1999b) ont mis en évidence, par Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution (Fig. 35), l'existence de 3 types différents de kaolinite (Fig. 36), selon la nature des feuillets extérieurs de la plaquette. Le type I possède les propriétés de surface attendues : une face tétraédrique d'un côté et une face octaédrique de l'autre. Le type II correspond à une particule de kaolinite pour laquelle la face octaédrique est recouverte par un feuillet de type 2:1 de pyrophyllite : les deux grandes faces de la plaquettes en contact avec la solution aqueuse sont tétraédriques. Pour le type III, un ou plusieurs feuillets de smectites peuvent recouvrir les deux faces pour former une sorte d'interstratifié kaolinite-smectite qui n'a été identifié que pour des kaolinites faiblement cristallisées : ces feuillets de smectites et leurs espaces interfoliaires conduisent à des CEC beaucoup plus importantes.

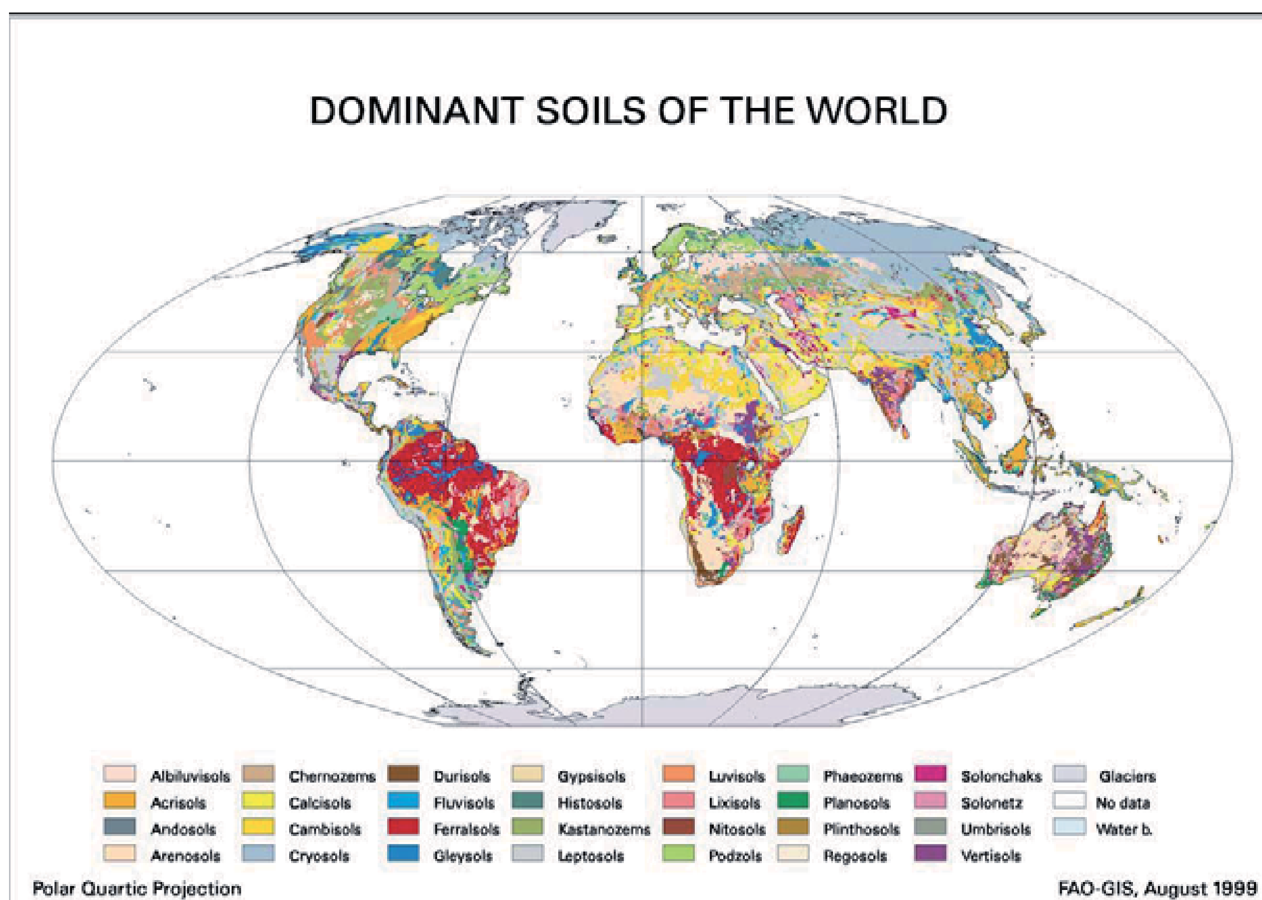


Fig. 37 – Carte des principaux sols du monde selon la classification de la FAO. Source : http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/wrbmaps/htm/domsoi.htm

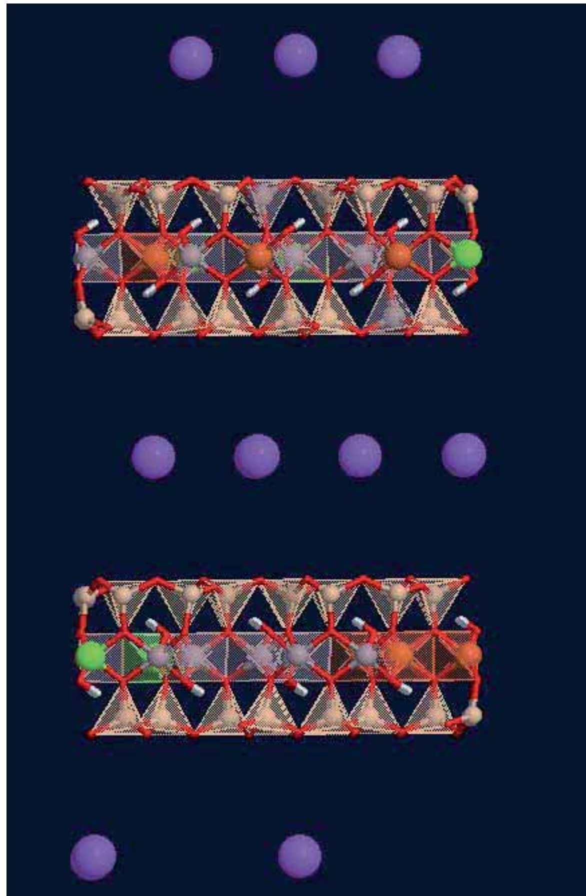


Fig. 39 – **Le feuillet est constitué de 4 plans d'atomes d'oxygènes entre lesquels viennent se loger des atomes de silicium, d'aluminium, de fer ou de magnésium. Représentation polyédrique du feuillet de smectite, faisant apparaître en transparence les substitutions isomorphes, en vert et orange dans la couche octaédrique, et en gris dans la couche tétraédrique. http://virtual-museum.soils.wisc.edu/.**

Smectites

Structure cristallochimique

Les smectites ont des feuillets de type 2 : 1, constitués d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (Fig. 39). Contrairement au feuillet de kaolinite, les deux grandes faces extérieures du feuillet sont donc identiques. Leur surface est constituée d'un tapis d'oxygènes reliés à deux atomes de silicium Si^{4+} en coordination tétraédrique. La valence de ces oxygènes de surface est donc remplie, et ils ne peuvent pas fixer de protons : leur réactivité de surface est donc très faible. La grande réactivité de surface des smectites provient de substitutions de cations tétraédriques ou octaédriques à l'intérieur du feuillet. Leur nombre est relativement important (de l'ordre de 0.35 charge par ½ maille), bien que les smectites présentent un déficit de charges surfaciques plus faibles que les illites. Ce déficit de charge varie de 0,25 à 0,6 charges négatives par ½ mailles. Il est compensé par des cations interfoliaires plus mobiles que les cations potassium K^{+} des illites. Ces cations sont le plus souvent des ions calcium Ca^{2+} (smectite calcique), des ions magnésium Mg^{2+} ou sodium Na^{+} (smectite sodique). L'eau peut facilement pénétrer entre les feuillets grâce à la grande énergie d'hydratation de ces cations interfoliaires, ce qui leur donne une surface accessible à l'eau théorique très importante (800 m^2/g). Les smectites sont des argiles gonflantes et la séparation des feuillets en présence d'eau peut se poursuivre jusqu'à de très grandes distances. Les feuillets sont flexibles et s'empilent de manière beaucoup moins ordonnée que pour les kaolinite ou les illites : ils forment des « paquets » à l'inverse des épaisses plaquettes rigides des kaolinites. Ces paquets ne sont pas aussi flexibles que les feuillets : cette flexibilité est réduite par l'accolement induit par certains cations hydratés. Les smectites constituent un groupe de phyllosilicates qui se subdivisent en 4 espèces principales (Fig. 40) en fonction de la nature de la couche octaédrique et de la localisation de la charge dans le feuillet. On distingue ainsi les smectites dioctaédriques, pour lesquelles deux octaèdres sur trois sont remplis par un aluminium Al^{3+}, des smectites trioctaédriques, pour lesquelles tous les octaèdres sont remplis par un magnésium Mg^{2+}. On distingue également les smectites dont le déficit de charge est essentiellement localisé dans la couche tétraédrique (Al^{3+} remplace Si^{4+}) et celles dont la charge est essentiellement localisée dans la couche octaédrique (Mg^{2+} remplace Al^{3+} ou Li^{+} remplace Mg^{2+}). La montmorillonite est une smectite dioctaédrique à substitutions octaédriques. L'hectorite est une smectite trioctaédrique à substitutions octaédriques. La beidellite est une smectite dioctaédrique à substitutions tétraédriques. La saponite est une smectite trioctaédrique à substitutions tétraédriques. La beidellite et la saponite présentent une charge supérieure à celle de la montmorillonite et de l'hectorite. Les smectites à faible charge et à substitutions octaédriques gonflent davantage que les autres. La nontronite est un équivalent ferrifère de la beidellite (Fe^{3+} remplace Al^{3+} dans les sites octaédriques).

Fig. 40 – **Classification des smectites en fonction de la charge, de la nature de la couche octaédrique et de la localisation de la substitution dans le feuillet. D'après Duc et al (2005a).**

Charge (x) moles per half unit cell	Dioctahedral		Trioctahedral
1:1 Sheet	Kaolinite		Serpentine
0	$Al_2Si_2(O_5)(OH)_4$		$Mg_3Si_2(O_5)(OH)_4$
2:1 Sheet	Pyrophyllite		Talc
0	$Al_2\ Si_4(O_{10})(OH)_2$		$Mg_3Si_4(O_{10})(OH)_2$
Smectites		Octahedral substitutions	
	Montmorillonite		Hectorite
0.2–0.6	$(Al_{2-x}Mg_x)Si_4(O_{10})(OH)_2(CEC)_x$		$(Mg_{3-x}Li_x)Si_4(O_{10})(OH)_2(CEC)_x$
		Tetrahedral substitutions	
	Beidellite		Saponite
	$Al_2(Si_{4-x}\ Al_x)(O)_{10}(OH)_2(CEC)_x$		$Mg_3(Si_{4-x}Al_x)(O_{10})(OH)_2(CEC)_x$
Micas	Illite		Vermiculite
0.6–0.9	$(Al_{1.75}R_x)Si_{3.5}Al_{0.5}(O_{10})(OH)_2K_{0.75}$		$(MgFe_3)(Si_{4-x}Al_x)(O_{10})(OH)_2Mg_x$
	Glauconite		Phlogopite
1	$(Al_{2-x}Fe^{3+}Fe^{2+}Mg)(Si_{3.75}Al_{0.25})(O_{10})(OH)_2K$		$Mg_3(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2(K)$
	Muscovite		Biotite
	$Al_2(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2K$		$(Mg,Fe^{2+})_3(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2(K)$

Occurrence dans la nature

Les terres qui contiennent des smectites ne sont quasiment pas utilisées pour la construction à cause de leur grande capacité de gonflement et de fissuration (Fig. 41). Cependant leur cas est présenté ici car elles sont, avec la kaolinite, les argiles les plus étudiées. Il existe, en particulier, beaucoup moins de données dans la littérature sur les autres argiles 2 : 1. Les montmorillonites, découvertes pour la première fois en France près du village de Montmorillon, sont largement utilisées dans l'industrie pour leur capacité de gonflement. Elles sont exploitées à partir de gisements naturels (Wyoming USA, Grèce, Afrique du Nord). Le gisement de Fort Benton aux Etats-Unis, dont la montmorillonite a été baptisée bentonite, est particulièrement intéressant parce que les argiles sont naturellement saturées par du sodium[8], ce qui permet d'obtenir un gonflement encore plus grand.



Fig. 41 – **Fissures de retrait dans un vertisol lors de la période sèche.** http://soils.cals.uidaho.edu/soilorders/i/Vert_06b.jpg

La montmorillonite et les smectites trioctaédriques (hectorites et saponites) sont quasiment absentes des sols naturels, où les espèces les plus abondantes sont la beidellite et la nontronite (Robert, 1996 ; De Boodt et al., 1990). Dans de nombreux endroits de fortes altérations, une gamme étendue de minéral parental s'altère dans un premier temps pour former de la smectite, qui, au fur et à mesure que l'altération progresse, se transforme à leur tour en kaolinite. La smectite est une étape intermédiaire entre les argiles hérités de la roche, telles que les illites, et les argiles très transformées et néoformées, telles que les kaolinites. Ainsi dans les régions subtropicales de fortes altérations, les sols rouges riches en kaolinite sont fréquents sur les pentes bien drainées tandis que des sols noirs riches en smectites se trouvent dans les dépressions. Les smectites se forment dans les sols mal drainés, légèrement alcalins, dont les solutions constituent une « soupe de cations » favorable à leur formation : Al^{3+} et des concentrations modérées de Si, Mg et/ou Ca. Lorsque K^+ est présent, la formation d'illite est favorisée. Ces conditions sont réunies dans les sols où une eau de drainage de composition appropriée s'accumule, ou dans lesquels le séchage saisonnier concentre les solutions produites par l'altération pendant la saison humide. Ces conditions sont artificiellement reproduites par l'homme dans les rizières, où la proportion de smectite est importante. Les smectites sont aussi produites par transformation des micas dans lesquels le potassium interfoliaire est remplacé par des cations alcalino-terreux. Des transformations concomitantes dans le feuillet réduisent alors la charge surfacique. Une altération plus poussée aboutit à la kaolinite, en passant parfois par des interstratifiés smectite-kaolinite.



Fig. 42 – Sol de rizière en Indonésie labouré à la main. Les gros blocs naturellement découpés par la fissuration sont retournés un par un. Photo : Alain Ruellan, www.inra.fr/internet/Hebergement/afes/images/sol314.jpg

Les smectites représentent les minéraux dominants des *vertisols* (Legros, 2007) et sont responsables de leurs propriétés, dont le trait le plus commun est leurs larges fissures qui apparaissent lors de la saison sèche. Le nom vertisol provient du latin vertigo (mouvement tournant). Ces sols bougent au cour des cycles d'humidification et de séchage. Ils représentent 2,5% des sols du monde. Ils sont particulièrement présents dans les zones subtropicales où alternent des saisons sèches et humides marquées. Les beidellites ferrifères et les nontronites sont les argiles les plus représentées dans ces sols, bien qu'elles soient accompagnées aussi de kaolinite, illite, interstratifiés smectite-kaolinite et parfois chlorite. Ces sols, souvent sombres, ont été identifiés dans beaucoup de pays par des appellations vernaculaires spécifiques : *Argiles Noires tropicales*, *Tirs* (Maroc), *Black Cotton Soils* (Inde et Afrique), *Smolnitsa* (Europe de l'Est). La construction de bâtiments sur ces sols pose souvent de gros problèmes, comme cela est illustré par la Fig. 43.



Fig. 43 – **Apparition de larges fissures dans un mur en briques en raison du mouvement du sol, riche en smectite.**
http://soils.cals.uidaho.edu/soilorders/i/Vert_08b.jpg

[8] les argiles naturelles sont le plus souvent saturées par des ions divalents comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} en raison de la plus grande affinité des surfaces pour les ions multivalents. Les smectites vendues dans le commerce, calciques à la base, sont échangées par du sodium à l'aide de carbonate de sodium, afin d'accroître leurs capacités de gonflement.

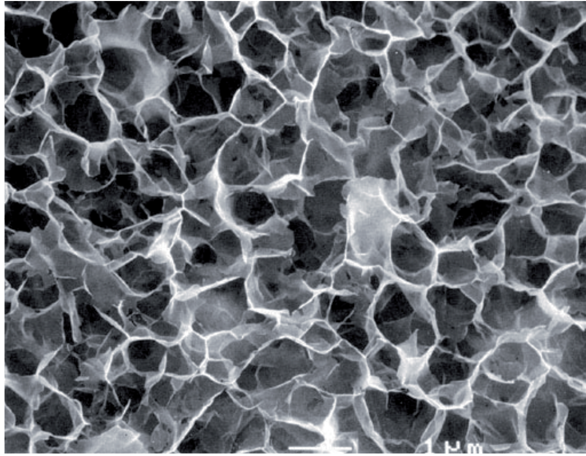


Fig. 44 – Image MEB de smectite. A cette échelle, il est impossible de distinguer des particules individuelles. La microstructure fait penser à un réseau de membranes interconnectées. Photo : Lana Loeber et Elisabeth Rosenberg.

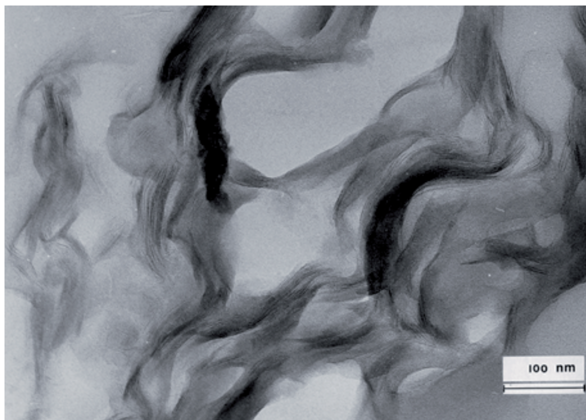


Fig. 45 – Image MET de smectite. A cette échelle, on commence à discerner les feuillets. Photo : Christian Clinard et Henri Van Damme.

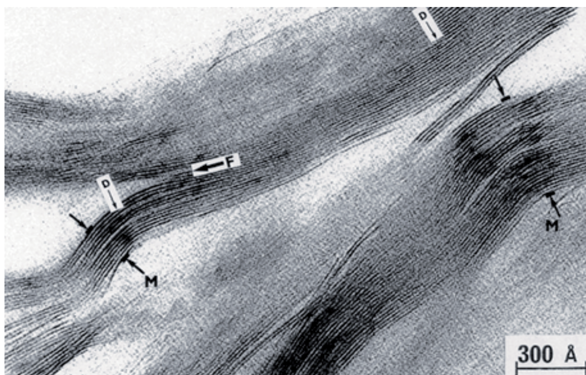


Fig. 46 – Image MET de smectite. A cette échelle, la structure feuilletée est clairement visible. Photo : Hervé Gaboriau, Christian Clinard, Charles-Henri Pons et Faïza Bergaya.

Taille et morphologie des particules

Les smectites se présentent sous la forme de particules très fines dont les dimensions latérales sont très importantes par rapport à leur épaisseur. Dans les sols, ces particules planes possèdent des contours dentelés et irréguliers. Elles prennent parfois la forme de particules allongées comme des lattes. Contrairement aux autres argiles, il est souvent impossible de distinguer des particules isolées lorsqu'elles sont mélangées à l'eau, car elles se présentent sous la forme de microstructures « en réseau » (Tessier, 1990 ; Robert et Tessier, 1990) (Fig. 44). Les smectites sont des argiles gonflantes. L'eau peut pénétrer dans l'espace interfoliaire et faire gonfler les particules, à tel point que les feuillets peuvent se séparer sur de longues distances, formant des œillets de gonflement. La microstructure de l'hydrogel obtenu ressemble à un nid d'abeilles aux alvéoles irrégulières. Les dimensions de ces pores sont de l'ordre du micron. Seul le microscope électronique à transmission (MET) permet de distinguer les feuillets et les cristallites constitutifs du réseau (Fig. 45 et Fig. 46) : de longs feuillets courbés, de 1 micromètre de longueur pour environ 1 nanomètre d'épaisseur, apparaissent à plus petite échelle. L'épaisseur et le développement latéral du réseau dépendent de la taille des feuillets eux-mêmes, du nombre de feuillets empilés les uns au-dessus des autres, ainsi que du degré de chevauchement des feuillets (Tessier, 1990).

L'observation d'une telle microstructure nécessite des procédures de préparation des échantillons appropriée aux techniques de microscopie utilisées (Tessier et Berrier, 1979). En effet, pour la microscopie électronique, les échantillons sont soumis à un vide incompatible avec la préservation de la microstructure des systèmes argile-eau : un simple séchage conduit à l'effondrement du réseau de particules interconnectées sous l'action des forces capillaires. Les méthodes pour préserver la microstructure des boues d'argile consistent à transformer l'hydrogel en aérogel, soit par lyophilisation[9], soit par séchage supercritique[10]. Une autre technique consiste à imbiber l'échantillon dans une résine époxy. La lyophilisation et le séchage supercritique sont utilisés pour la Microscopie Electronique à Balayage, tandis que l'imbibition dans une résine époxy est utilisée pour la Microscopie Electronique à Transmission.

Dans une boue de smectite, le nombre de feuillets constituant l'épaisseur d'une membrane varie avec la nature du cation interfoliaire et la concentration de la solution (Tessier, 1990). Pour une smectite-Na^+ dans une solution très concentrée (1 M NaCl), le nombre de feuillets dans chaque paroi du réseau est environ 40 (Fig. 47). Un nombre légèrement supérieur de feuillets (environ 50) est observé pour une montmorillonite-Ca^{2+} (Fig. 48) dans une solution beaucoup plus diluée (10^{-3} M $CaCl_2$). Dans les deux cas, chaque paroi apparaît comme des agrégats d'unités de 7 à 8 feuillets disposées dans une configuration face-face. Ces unités sont séparées les unes des autres par des discontinuités d'environ 30 A, tandis que l'espacement entre les feuillets est d'environ 3 molécules d'eau (l'épaisseur d'un feuillet et d'un espace interfoliaire est alors de 18,6 A). Pour des smectites-Na^+ en solution diluée (10^{-3} M NaCl), le nombre de feuillets impliqués dans les membranes est considérablement réduit : 5 feuillets pour une hectorite-Na^+ (Fig. 49) de faible charge (0,29 charge négative par demi-maille) et 10 feuillets pour une montmorillonite-Na^+. D'autre part l'espace interfoliaire augmente considérablement (de l'ordre de 50 à 100 A) : cette épaisseur est compatible avec la formation d'une double couche diffuse (Fig. 50). Les feuillets au sein d'une membrane sont donc espacés et ne sont pas strictement parallèles. Il est important de remarquer que cet espacement de 50 à 100 A entre feuillets ne peut être observé par microscopie électronique (cette distance est déduite par analyse aux rayons X), puisque la

[9] Freeze-drying en anglais. Cette technique consiste à sécher un échantillon en faisant succéder une étape de sublimation sous vide à une première étape de congélation.
[10] Dans une première étape, l'eau est échangée par un solvant organique, puis ce solvant est évacué par séchage supercritique.

préparation des échantillons (lyophilisation, échange de l'eau par le solvant organique ou la résine époxy) entraîne une réduction de la distance entre deux feuillets de 15 A. Si la Fig. 51a représente l'observation TEM d'une smectite-Na^+ en solution diluée, la réalité correspondrait plutôt à la Fig. 51b.

En résumé, selon la charge de surface, la nature du cation interfoliaire et la concentration en contre ions de la solution, les feuillets de smectite se structurent de différentes manières. Cette organisation peut aller de la structure en réseau très « lâche », avec des parois constituées de l'empilement de 5 feuillets seulement environ et des distances interfoliaires très grandes (50 à 100 A), jusqu'à une structure où les feuillets forment quasiment des particules individuelles rigides, appelés quasi-cristaux (Aylmore et Quirk, 1971), avec des empilements de 50 feuillets environ et des distances interfoliaires plus réduites de 18,6 A (l'espace entre 2 feuillets équivaut alors à 3 couches moléculaires d'eau) qui peuvent chuter dans certains cas jusqu'à 10 A (lorsque l'eau est totalement expulsée de l'espace interfoliaire). Dans le premier cas, les feuillets souples ne s'empilent que selon des liaisons face-face. Dans le deuxième cas, elles tendent à former des assemblages de type bord-face entre quasi-cristaux plus rigides : les smectites ressemblent alors aux particules d'illite (cf. Fig. 60 p°123). Dans le premier cas, le système est caractérisé par l'existence de deux types majeurs de porosités : l'espace interfoliaire très dilaté et les porosités lenticulaires. La majeure partie de l'eau se situe alors dans l'espace interfoliaire. Dans le deuxième cas, le système est caractérisé par l'existence de trois types de porosité : entre les quasi-cristaux (< 1 μm), entre les empilements de feuillets (30-40 A), entre les feuillets (9 A). La majeure partie de l'eau se situe alors dans les pores inter-quasicristaux.

Les travaux de Touret et al. (1990) ont montré que les smectites de basse charge (≈ 0,4) possèdent un déficit de charge essentiellement octaédrique et tendent à avoir les feuillets les plus grands (1 micron environ). La position de la substitution responsable du déficit de charge, selon qu'elle se situe au centre du feuillet (position octaédrique) ou près de la surface (position tétraédrique) joue également un rôle important : une substitution octaédrique favorise la structure en réseau « lâche » tandis qu'une substitution tétraédrique favorise une structure de type quasi-cristaux. Ceci explique les exceptionnelles qualités de gonflements des argiles de gisement de type montmorillonite-Na+.

Les smectites des sols se distinguent des argiles de gisement, notamment par leur degré de division (Robert et Tessier, 1990) : le MET indique que la taille des feuillets est extrêmement petite (< 100 nm). Leur charge est plus élevée et les substitutions sont tétraédriques. In-situ, elles ne présentent que très rarement le faciès en réseau. Leur organisation apparaît le plus souvent au MET comme des amas de cristallites. Le nombre de feuillets constituant les cristallites est toujours de quelques unités (entre 2 et 5 environ).

.



Fig. 47 – Dans une eau fortement salée (1 M NaCl), une montmorillonite sodique forme des paquets de 40 feuillets empilés environ. D'après Tessier (1990).



Fig. 48 – Une montmorillonite calcique dans une solution diluée (10^{-3} M $CaCl_2$) forme des paquets de 50 feuillets environ. D'après Tessier (1990).



Fig. 49 – Hectorite sodique dans une solution diluées (10^{-3} M NaCl). Les parois sont constituées d'un empilement de seulement 5 feuillets. D'après Tessier (1990).

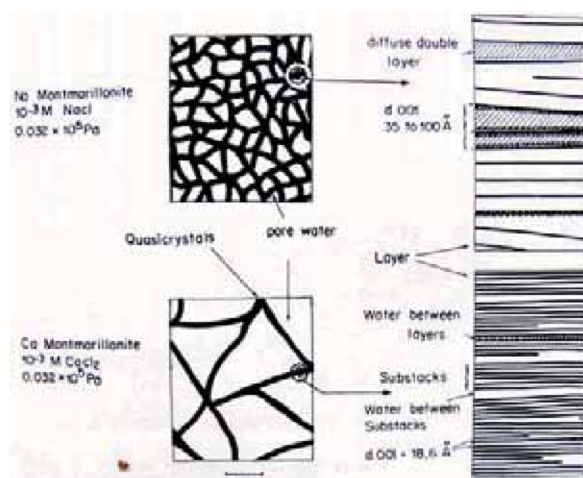


Fig. 50 – En haut : une montmorillonite sodique en solution diluée forme un réseau dont les parois sont formées par l'empilement de 10 feuillets environ. Ces feuillets sont séparées par des distances de 50 à 100 A. En bas : une montmorillonite calcique en solution diluée forme un réseau dont les parois sont formées par l'empilement de 50 feuillets environ, séparés de seulement 18,6 A. D'après Tessier (1990).

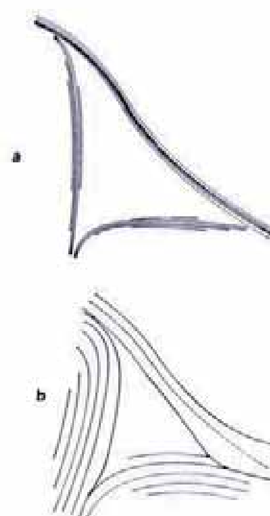


Fig. 51 – a : Représentation schématique de l'échantillon observé par MET. b : Echantillon réel. D'après Tessier (1990).

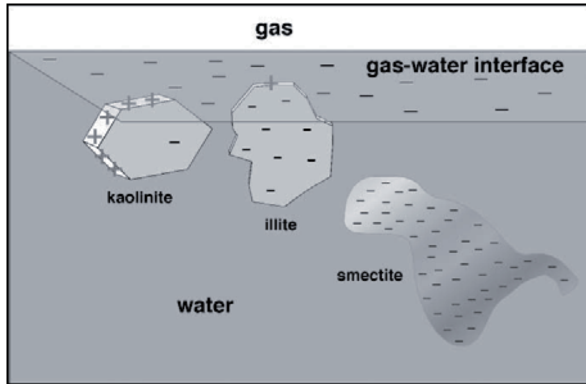


Fig. 52 – **Représentation schématique du rapport de forme de 3 argiles différentes sur leur affinité avec les bulles d'air (chargées négativement) à pH acide. D'après Wan et Tokunaga (2002)**

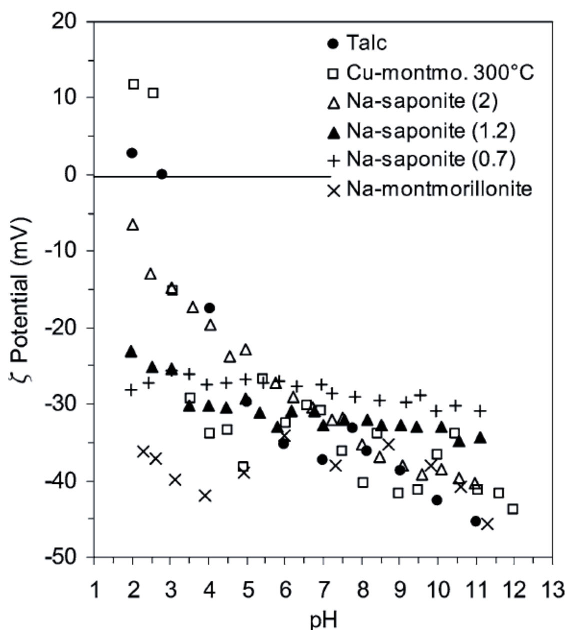


Fig. 53 – **Les argiles 2 :1 de charge moyenne (Na-montmorillonite, Na-Saponite 0,7, Na-saponite 1,2) ont un potentiel zeta toujours négatif qui ne varie pas avec le pH. Lorsque la charge est proche de zéro (talc, Cu-montmo. 300°C) ou, au contraire, très élevée, un PIE apparaît entre pH 2 et 3. D'après Thomas et al. (1999).**

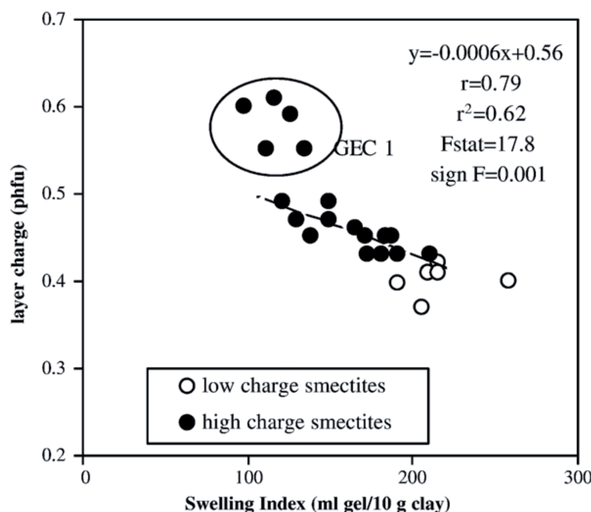


Fig. 54a – **Les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus. D'après Christidis et al. (2006).**

Propriétés de surface

Facteur de forme et prédominance des charges pemanentes

Les faces tétraédriques des feuillets de smectites présentent une charge négative permanente liée aux substitutions isomorphes au sein du feuillet, tandis que les bords présentent une charge variable avec le pH et la force ionique. Les smectites possèdent un très grand rapport de forme (plus de 500, alors qu'il est compris entre 2 et 10 pour la kaolinite) car elles peuvent se présenter sous la forme de feuillets individuels de 1 nm d'épaisseur pour des dimensions latérales comprises entre 0,1 et 1 micron. Il est probable que ce rapport de forme minimise l'influence des charges variables des bords par rapport aux charges permanentes des faces sur leurs propriétés rhéologiques, en comparaison des argiles qui se présentent sous la forme de plaquettes épaisses. Un exemple intéressant de cette différenciation des smectites, liée au facteur de forme, par rapport aux kaolinites et aux illites est illustré par **Wan et Tokunaga (2002)** (**Fig. 52 et p°X**). La séparation des colloïdes argileux à l'interface air-eau (chargée négativement) est étudiée à l'aide de 3 échantillons de référence : kaolinite (KGa1), illite (IMT-2) et montmorillonite (SWy-2). Les mesures sont effectuées dans des solutions de pH et de concentration en sel (NaCl) variables. Les feuillets de montmorillonite sont exclus de l'interface eau-air pour toutes les conditions de pH et de forces ioniques, tandis qu'en-dessous de pH 7, lorsque les bords des argiles sont positifs, les kaolinites ont une très grande affinité avec l'interface eau-air, observation qui est similaire, mais en moindre mesure, avec les illites.

Mobilité électrophorétique

Les nombreuses études consacrées aux mesures de la mobilité électrophorétique des smectites (**Thomas et al., 1999 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Delgado et al., 1986 ; Duran et al., 2000**) et des autres argiles de type 2 :1 indiquent que le potentiel zeta est négatif et compris entre -30 et -50 mV sur une plage étendue de pH (entre 2 et 12), indépendamment de la force ionique. Les smectites se caractérisent par l'absence de PIE (Point Isoélectrique) liée à la prédominance des charges permanentes négatives par rapport aux charges variables. Toutefois **Thomas et al. (1999)** ont montré que lorsque la charge permanente est très faible (baissée de manière artificielle) ou au contraire très élevée, les charges variables ont un impact sur l'évolution du potentiel zeta en fonction du pH : un Point isoélectrique apparaît entre pH 2 et 3. Lorsque la charge est suffisamment basse, les feuillets s'assemblent en particules plus épaisses. Le même mécanisme se produit lorsque la charge est suffisamment élevée. Ceci conduit à une baisse du facteur de forme, de sorte que la surface des bords augmente par rapport à celle des faces. Les charges variables des bords ont ainsi un effet plus marqué.

Charge permanente

La charge permanente provient de substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement de cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative, neutralisée par des cations dits « compensateurs », se situe aux alentours de 7.10^{-3} e/Å² et est variable d'une smectite à l'autre (de 0,2 à 0,6 charge par demi-maille). Des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique pour la beidellite et des substitutions octaédriques de Al^{3+} par Mg^{2+} pour la montmorillonite et de Mg^{2+} par Li^{+} pour l'hectorite sont des exemples typiques. La densité de cette charge permanente est l'un des paramètres qui influencent le plus les propriétés de gonflements des smectites : les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus (**Christidis et al. 2006** - **Fig. 54a**).

Localisation des substitutions isomorphes

Ces propriétés de gonflement dépendent également de la position des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Lorsque les substitutions ont lieu dans la couche octaédrique, au centre du feuillet, la charge négative est plus « diffuse » que dans le cas où ces substitutions ont lieu dans la couche tétraédrique, à proximité de la surface. Plusieurs célèbres minéralogistes des argiles ont décrit l'importance de cette localisation des substitutions au sein du feuillet. Selon Farmer (1978) : « …le site de substitution est important car il affecte la localisation de la charge sur les oxygènes de surface. Dans le cas d'une substitution tétraédrique, la charge négative réside sur les 3 oxygènes basaux du tétraèdre d'aluminium, tandis que la charge négative est répartie sur 10 oxygènes basaux (5 de chaque côté du feuillet) si la substitution est octaédrique ». Sposito (1984) emploie le même raisonnement dans une discussion sur la relation entre la localisation du site de substitution et le caractère base de Lewis des oxygènes basaux. Le concept de localisation de charge est aussi apparent chez Odom (1984): « … la tendance pour le classement des cations échangeables ne se retrouve pas dans les smectites à substitutions octaédriques, car la charge nette est distribuée de manière plus diffuse sur les oxygènes de surface ». Enfin, McBride (1989) décrit l'influence de la localisation de la substitution sur la liaison hydrogène entre les molécules d'eau interfoliaires et la couche tétraédrique de cette manière : « …la charge tétraédrique est beaucoup plus localisée sur un plus petit nombre d'oxygènes de surface que la charge octaédrique, ce qui explique les plus fortes liaisons hydrogènes de l'eau adsorbée sur les vermiculites ». Aucune de ces descriptions ne donnent des indications physico-chimiques pour expliquer comment et en quelle proportion la charge négative se localise sur les oxygènes basaux. Cependant, l'influence de la localisation de la substitution sur la répartition de la charge négative de surface des smectites a été modélisée par Bleam (1990) : la différence de répartition de la charge de surface pour une smectite à substitution octaédrique (montmorillonite) et pour une autre à substitution tétraédrique (beidellite) est très bien représentée sur la Fig. 55. Une substitution octaédrique conduit à de plus grandes capacités de gonflement (Christidis et al., 2006). En résumé, plus la charge est faible et diffuse, plus les feuillets se séparent, plus leur empilement est désordonné et plus l'argile gonfle. Plus la charge est forte et localisée, plus les feuillets peuvent s'assembler de manière stable et ordonnée pour former des cristallites, moins l'argile gonfle. Ces considérations sont aussi valables pour les propriétés rhéologiques puisque celles-ci sont liées au propriétés de gonflement : plus l'argile gonfle (autrement dit plus la charge du feuillet est faible et diffuse), plus son seuil d'écoulement est élevé et plus l'élasticité des gels formés au repos est importante (Fig. 54b - Christidis et al., 2006).

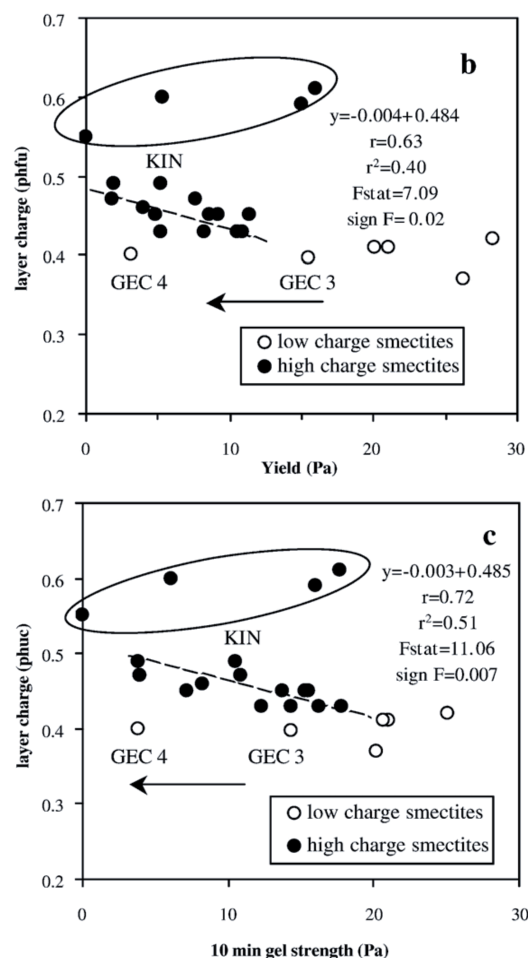
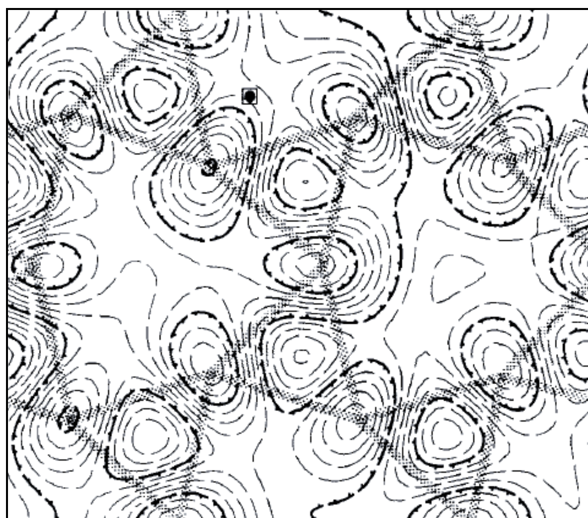
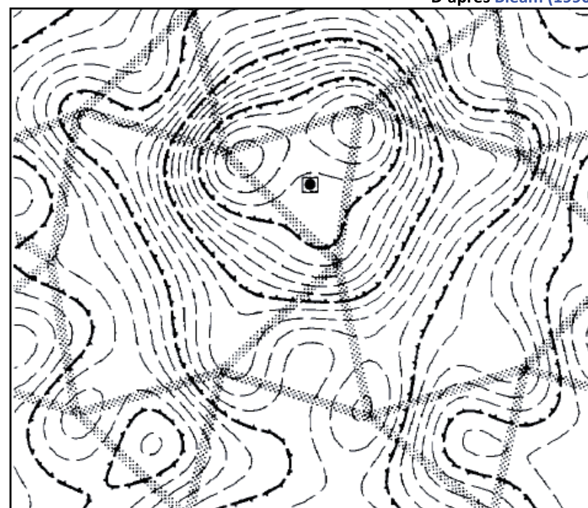


Fig. 54b – Les smectites de basse charge sont celles dont le seuil d'écoulement et l'élasticité des gels sont les plus élevés. D'après Christidis et al. (2006).

Fig. 55 – Ces cartographies de la surface d'un feuillet de smectite représentent les lignes de mêmes potentiels électrostatiques dans un plan situé à 1,98 A au-dessus des centres des oxygènes basaux. La substitution est localisée par le rond noir entouré d'un carré. A gauche une montmorillonite (substitution octaédrique) et à droite une beidellite (substitution tétraédrique). Les sens des flèches indiquent les potentiels les plus bas. Sur la figure de gauche (montmorillonite), les lignes de même potentiel redessinent la structure atomique, ce qui montre que le déficit de charge est uniformément réparti sur les oxygènes de surface. Sur la figure de droite, au contraire, la charge négative forme un « puit » de potentiel autour de laquelle les lignes isopotentiels forment des lignes concentriques. D'après Bleam (1990)





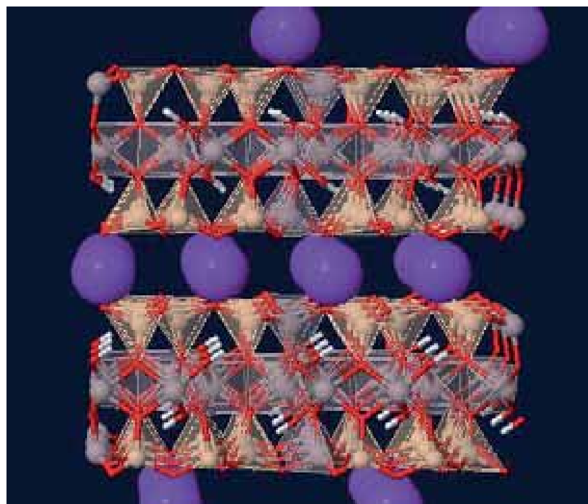


Fig. 56 – **Les illites ont des feuillets de type 2 : 1. Les feuillets sont fortement chargés et attirent des cations potassiums K^+ qui s'imbriquent étroitement dans les lacunes des plans basaux : les feuillets sont ainsi fortement et étroitement liés par cette sorte d'assemblage « tenon mortaise». http://virtual-museum.soils.wisc.edu/.**

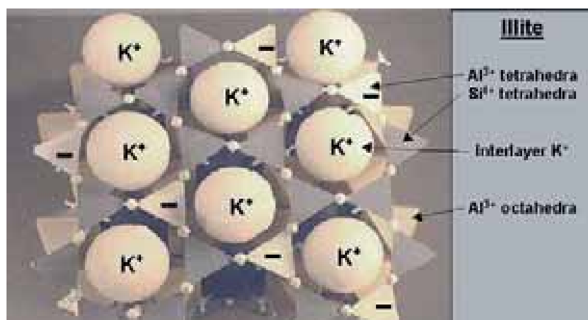


Fig. 57 – **Face tétraédrique d'un feuillet d'illite. Un peu moins d'un tétraèdre sur quatre contient un déficit de charge positive du à une substitution de Si^{4+} par Al^{3+}, compensée par des cations K^+.**

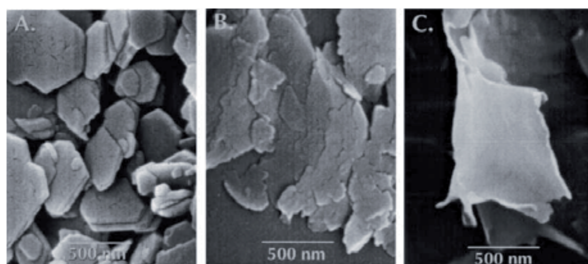


Fig. 58 – **Comparaison de la taille et de la forme de particules de kaolinite (A), illite (B) et de montmorillonite (C). Les illites forment des plaquettes plus fines et plus petites que celles de kaolinite. D'après Wan et Tokunaga (2002).**

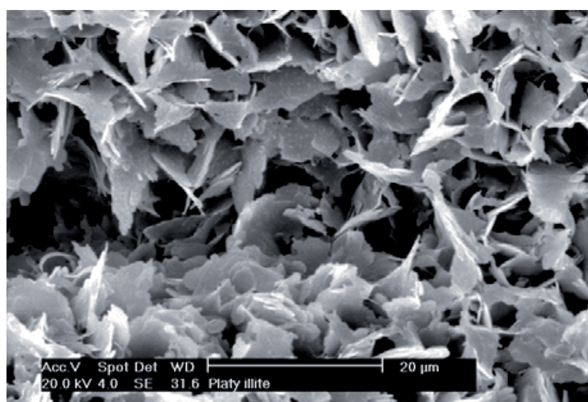
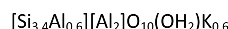


Fig. 59 – **Fines plaquettes d'illite. Photo : M. Roe/Macaulay Institute Collection.**

Illites

Structure critallochimique

La structure des illites est très proche de celle des micas, minéraux feuilletés abondants dans les roches primaires[11] et qui peuvent être de très grande taille[12] et typiquement de la taille d'un grain de sable. Les feuillets de type 2 : 1 sont séparés par des distances de 10 A. Des substitutions de Si^{4+} par des Al^{3+} dans la couche tétraédrique créent un déficit de charge très élevé : environ un tétraèdre sur quatre, soit deux charges négatives par maille. Ce déséquilibre de charges est compensé par des cations potassium K^+ qui s'imbriquent étroitement dans les cavités hexagonales du plan basal (Fig. 56 et Fig. 57). Les feuillets sont ainsi fortement et étroitement liés par cet assemblage « tenon mortaise ». Dans les sols, ces gros cristaux de micas peuvent être très finement divisés par simple désagrégation physique, pour former des argiles : ces micromicas sont directement héritées de la roche, sans modification chimique. La couche octaédrique de ces micromicas est généralement remplie par des métaux trivalents (Al^{3+} ou Fe^{3+}). Les illites sont des micromicas dont la couche octaédrique est alumineuse (Al^{3+}) et dont la structure est légèrement modifiée par rapport aux micas des roches primaires : la charge du feuillet est légèrement plus faible, comprise entre 0,6 et 0,9 charges par maille, au lieu de 1 pour les micas. Une composition chimique approchée serait :



$$[Si_{3.4}Al_{0.6}][Al_2]O_{10}(OH_2)K_{0.6}$$

La glauconite est un équivalent de l'illite dans laquelle le fer Fe^{3+} remplace l'aluminium dans la couche octaédrique. Comme pour les kaolins l'empilement des feuillets forme des plaquettes et l'eau ne peut pas pénétrer entre les feuillets. Cependant la faible taille des plaquettes leur confère une surface spécifique plus élevée (de l'ordre de $150 m^2/g$). L'illite est le minéral le plus abondant en climat tempéré (50% environ).

Occurrence dans la nature

Les illites et micromicas sont les argiles les plus abondantes dans les régions nord du globe (Robert, 1996), comme l'illustre le schéma de Millot (1979) (Fig. 4) : une faible altération, en climat froid et tempéré, favorise les argiles héritées telles que la chlorite et l'illite. Ainsi l'illite est souvent l'argile dominante des sols en Europe et en Amérique du Nord. Paradoxalement, elle peut aussi être l'argile dominante des sols des régions désertiques, car elle est stable dans les zones arides ou semi-arides où l'altération est faible. Les solutions des sols des régions arides, souvent riches en sel et en gypse, peuvent se rapprocher de celles de lacs salés, et puisque l'illite se forme dans de tels environnements lacustres, elle peut aussi apparaître dans les sols arides. Ainsi la composition chimique d'illites de sols Australiens ressemble à celles de glauconites formées dans des environnements lacustres ou de lagons. Les sols qui contiennent de l'illite en plus faible proportion sont très nombreux : dès que la roche-mère contient du mica, l'illite peut être présente. Ainsi de faibles quantités d'illite se trouvent souvent dans les sols tropicaux (tardy), leur proportion s'amenuisant vers le haut du profil au fur et à mesure que l'altération et la désilicification progressent (Fig. 7).

Taille et morphologie des particules

Comme les kaolinites, les illites se présentent sous la forme de plaquettes mais plus fines et plus petites (Fig. 58 et Fig. 59). Le nombre de feuillets empilés au sein d'une particule est très faible (de 5 à 10 environ). Ainsi, les particules d'illite ressemblent également aux smectites (Fig. 60) lorsque celles-ci forment des quasi-cristaux de quelques feuillets empilés (ions multivalents en positions interfoliaires ou solution fortement saline). Dans les sols, les particules d'illite ont l'apparence de plaquettes très petites aux

[11] Dans le granite par exemple, le mica est associé au quartz et au feldspath.
[12] Des micas mesurant plus d'un mètre ont été observé à Madagascar.

contours irréguliers, qui contiennent un nombre très limité de feuillets. Leurs dimensions courantes sont de l'ordre de 100 nm de largeur pour moins de 10 nm d'épaisseur. Leur surface spécifique moyenne (entre 100 et 200 m^2/g) est cohérente avec le nombre de feuillets empilés[13]. La Fig. 60d montre une illite du Puy-en-Velay. Chaque particule contient 3 à 6 feuillets, bien que l'une d'entre elle plus épaisse possède plus de 15 feuillets. La largeur des plus petites particules est comprise entre 20 et 50 nm. Elle est de 80 nm pour la plus grande.

Propriétés de surface

Propriétés de surface du feuillet

Il existe une évolution progressive des propriétés des feuillets de smectites à faible charge et substitutions octaédriques, vers celles des smectites à forte charge et substitutions tétraédriques, et finalement celles des illites : ces dernières peuvent être vues comme des « smectites à très forte charge à substitutions essentiellement tétraédriques ». Les smectites des sols se présentent comme des organisations à base de microparticules à espace interfoliaire anhydre (10 A) (Tessier, 1990), donc de type illite, mais ne dépassant pas 2 à 5 feuillets environ. Une illite vraie est composée de cristallites ayant de 5 à 10 feuillets. Ces argiles des sols sont essentiellement différentes par leur texture, avec un nombre de feuillets par particule de plus en plus faible lorsque l'on passe des illites aux smectites.

La nature des liaisons interfoliaires
Pour les illites, l'augmentation de la charge et sa localisation près de la surface entraîne la déshydratation de l'espace interfeuillet. Son effondrement, favorisé par des cations à faible énergie d'hydratation comme le gros cation potassium K^+, lui-même déshydraté, conduit à des liaisons très fortes entre feuillets. Ainsi les feuillets d'une plaquette d'illite sont inséparables, pour des raisons diamétralement opposées à la nature insécable des feuillets de kaolinite : une très forte charge surfacique dans le premier cas, l'absence de charge dans le deuxième. L'absence de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire impose une distance entre feuillets de 10 A[14].

L'absence de gonflement intercristallin
L'espace interfoliaire étant trop étroit, le cristal d'illite ne peut accueillir de molécules d'eau entre ses feuillets. Ses dimensions restent stables et il ne présente aucun gonflement intercristallin lorsqu'il est plongé dans l'eau. Pour les mêmes raisons, le potassium K^+ interfoliaire n'est pas échangeable. La CEC des illites (10 à 40 Cmole+/kg) est comprise entre celle des kaolinites (1 à 20 Cmole+/kg) et des smectites (120 à 200 Cmole+/kg).

Propriétés de surface de la plaquette

L'évolution du potentiel zêta de l'illite en fonction du pH est paradoxale. La charge du feuillet d'illite (entre 0,6 et 0,9 charge par ½ maille) est supérieure à celle des feuillets de smectite (entre 0,2 et 0,6 charge par ½ maille), elle-même supérieure à celle des feuillets de kaolinite (charge du feuillet nulle). Pourtant le potentiel zêta de plaquettes d'illite est plus proche de celui de kaolinite (Fig. 62) que de celui de smectite (Fig. 53). En particulier, alors que le potentiel zêta des montmorillonites est négatif et presque constant sur toute la plage de pH, celui des illites varie avec le pH et s'annule vers pH 3. De plus, les muscovites, micas dont la charge est supérieure à celle des illites (1 charge par ½ maille), présentent un Point Isoélectrique plus élevé (entre pH 4 et 5) que celui des illites (Fig. 63). Le potentiel zêta correspond au potentiel de surface qui n'est pas neutralisé par les contre-ions présents dans la couche de Stern. Apparemment, plus le potentiel de surface d'une argile 2:1 est grand, plus il est neutralisé par les contre-ions présents dans la couche de Stern.

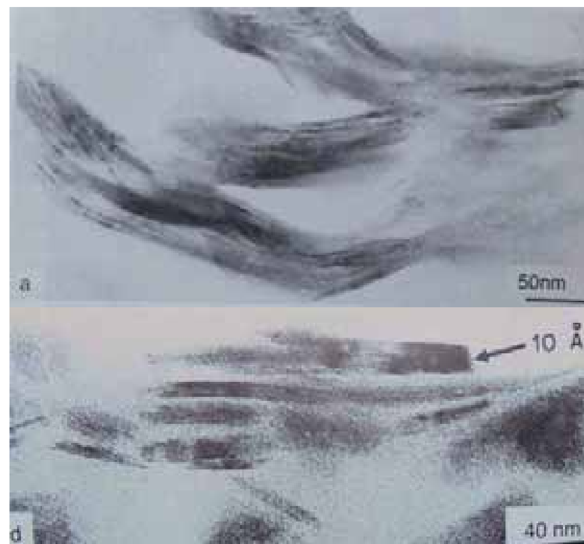


Fig. 60 – Analogie de forme et de structure entre des feuillets de montmorillonite sodique dans une solution saline concentrée (a) et des plaquettes d'illite (d). Les premiers forment des quasi-cristaux et les deuxièmes forment des cristaux. D'après Tessier (1990).

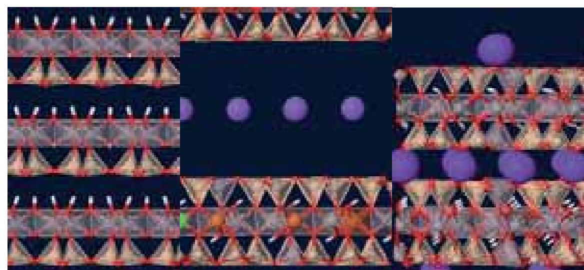


Fig. 61 – Comparaison de l'espacement entre deux feuillets de kaolinite (7 A - à gauche), de smectites (plus de 14 A°, variable avec la quantité d'eau présente entre les feuillets – au milieu) et d'illite (10 A – à droite). Les feuillets de smectite, de charge intermédiaire entre celle de la kaolinite et de l'illite, sont les seuls à pouvoir accueillir de l'eau en position interfoliaire et à se séparer sur de longues distances. http://virtual-museum.soils.wisc.edu/.

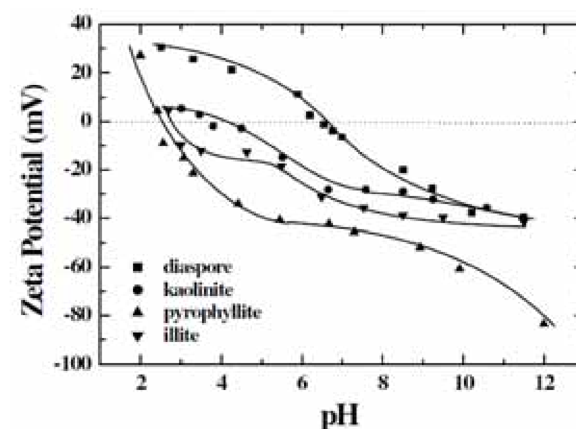


Fig. 62 – Potentiel zéta de particules d'illite, kaolinite, diaspore et pyrophyllite dans des solutions de 1 mM KCl en fonction du pH. D'après Hu et al. (2003).

[13] Un seul feuillet de type 2:1 possède une surface spécifique de l'ordre de 800 m^2/g.
[14] Pour les smectites, la distance interfoliaire augmente avec le nombre de molécules d'eau contenue entre les feuillets.

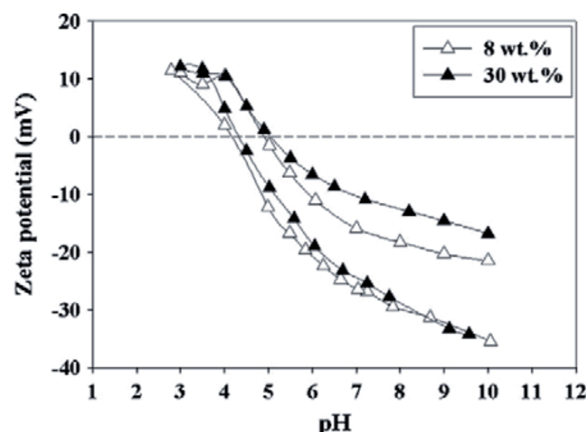


Fig. 63 – Variation du potentiel zêta de particules de muscovite (10^{-3} M KNO_3). Les deux courbes du bas ont été obtenues en faisant varier le pH de 10 à 3. Les deux courbes du haut ont été obtenues en faisant varier le pH de 3 à 10 : un phénomène de dissolution de cations multivalents à pH 3 suivi d'une reprécipitation à pH 4 est à l'origine des écarts observés (cf. p°184). D'après Nosrati et al. (2011).

	Li	Na	K	NH4	Rb	Cs
Montmorillonite	-90	-69	-44	-21	x	-12
Illite	-65	-51	-19	-11	-5	0

Fig. 64 – Variation du potentiel zêta (en mV) de particules de montmorillonite et d'illite en fonction de la nature du cation présent en solution. D'après Chan et al. (1984).

Ainsi, paradoxalement, le potentiel zêta des montmorillonites est plus grand (en valeur absolue) que celui des illites (Fig. 64), lui-même plus grand que celui des muscovites. Chan et al. (1984) ont montré que plus l'énergie d'hydratation d'un cation monovalent est faible (NH^{4+}, Cs^+, Rb^+), plus celui-ci est fortement lié à la surface des illites et des montmorillonites et plus le potentiel zêta est réduit. Les petits cations à forte énergie d'hydratation (Li^+, Na^+) donnent donc les plus forts potentiels zêta. Les cations divalents réduisent également le potentiel zêta en raison d'attractions électrostatiques plus grandes.

Les illites se présentent sous la forme de plaquettes dont le rapport de forme (diamètre/épaisseur) est plus faible que celui des smectites. Ainsi la proportion de charges variables des bords est plus importante dans le cas des illites, ce qui explique, d'après Thomas et al. (1999), pourquoi leur potentiel zêta varie avec le pH, ce qui n'est pas le cas pour les montmorillonites.

Autres argiles des sols

De nombreuses autres minéraux argileux sont présents dans les sols (Brown, 1990). Les données les concernant sont moins nombreuses que celles des kaolinites, smectites et illites (et autres micromicas) présentées précédemment, ce qui ne signifie pas forcément qu'elles sont plus rares dans les sols. Par exemple, les interstratifiés, dont les particules sont composées de l'empilement de feuillets de différentes natures, font partie des argiles les plus courantes. Le manque d'information les concernant résulte de la complexité et de la variabilité de leurs structures. Dans d'autres cas, comme celui des chlorites, qui sont également des argiles courantes dans les sols, le manque de données est sans doute lié à leurs faibles utilisations industrielles. Au contraire, les propriétés de la palygorskite et de l'halloysite, qui sont des argiles plus rares, sont de mieux en mieux documentées en raison de leurs utilisations dans des applications innovantes de pointe.

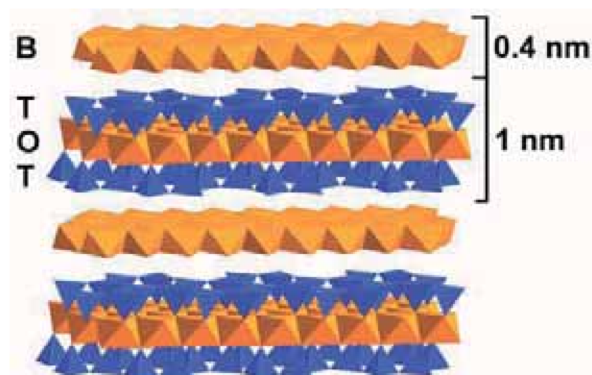


Fig. 65 – La chlorite est constituée de feuillets 2:1 chargés négativement entre lesquels viennent se loger des couches octaédriques chargés positivement. D'après Valdre et al. (2011).

Vermiculite

La vermiculite est une argile gonflante de type 2:1 qui se différencie des smectites par sa plus forte charge, équivalente à celle des illites et comprise entre 0.6 et 0.9 charge par ½ maille (Fig. 40). Elle se différencie des illites par la présence d'eau entre ces feuillets et par la présence de cations à forte énergie d'hydratation en remplacement du potassium K^+ interfoliaire, présent dans les micas. La vermiculite expansée est produite en chauffant le cristal à haute température : sous l'effet de la chaleur, l'eau interfoliaire fait exploser le cristal ce qui aboutit à une structure poreuse en accordéon très utilisée pour son pouvoir isolant. En raison de sa forte charge de surface et de la nature tétraédrique des substitutions, les capacités de gonflements de la vermiculite sont plus faibles que celles des smectites. Les vermiculites forment généralement des macrocristaux présents dans la fraction sableuse ou silteuse du sol, bien qu'elles soient aussi présentes dans la fraction argile sous la forme de larges cristaux plats, fins et irréguliers. Ces derniers, dans le sol, résultent généralement de la transformation de micas présents dans la roche-mère ou de la transformation de chlorites.

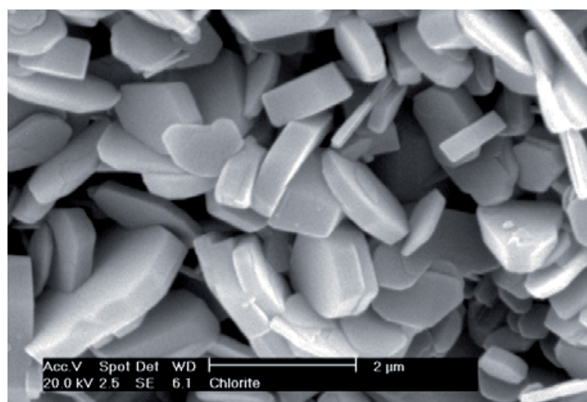


Fig. 66 – Chlorite riche en fer et bien cristallisée, dans un grès. Photo : http://www.minersoc.org/

Chlorite

Les chlorites ont des feuillets 2 : 1. Le déficit de charge surfacique des feuillets est très important (1 charge par ½ maille) et est compensé par une couche octaédrique chargée positivement et composée d'anions OH dont les sites sont occupés par des cations magnésium Mg^{2+} ou des cations aluminium Al^{3+}. Dans le premier cas, tous les sites sont remplis (couche trioctaédrique) : la charge positive est liée à des substitutions de Mg^{2+} par des cations trivalents. Dans le deuxième cas, 2 sites sur 3 sont remplis par des Al^{3+} (couche trioctaédrique) : la charge positive est liée à la présence de cations supplémentaires dans les sites octaédriques vides. L'eau ne pénètre pas entre les feuillets qui s'empilent pour former des plaquettes rigides (Fig. 66), comme dans le cas des illites et des kaolinites. Peu de données existent sur leurs propriétés de surface. Celles-ci sont sans doute très différentes selon que la plaquette est terminée par des feuillets de type 2:1 porteurs d'une charge négative permanente ou par des couches octaédriques porteurs d'une charge positive permanente. Sur la Fig. 67, le potentiel zeta de particules de chlorite, négatif au-dessus de pH 5, varie fortement avec le pH, ce qui indique une contribution importante des charges variables des bords liée à leur rapport d'aspect. Dans les sols, les chlorites présentent souvent une couche octaédrique interfoliaire incomplète qui prend la forme d'îlots ou de piliers d'hydroxyde d'aluminium (cf. Fig. 67 p.184).

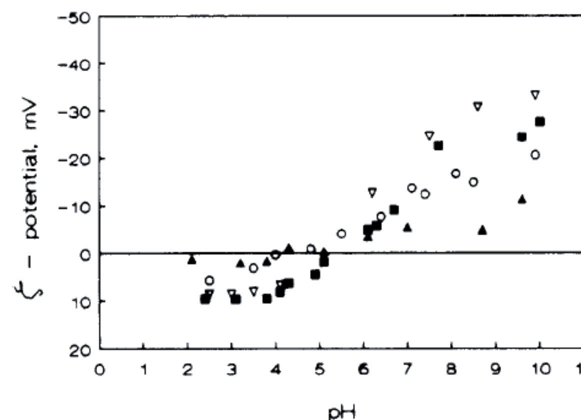


Fig. 67 – Variation du potentiel zêta (en mV) de particules de chlorite en fonction du pH dans différentes solutions de NaCl : (▽) 0,0001 mol/l, (■) 0,001 mol/l, (○) 0,01 mol/l, (▲) 0,56 mol/l D'après Sondi et al. (1996).

Fig. 68 – Images MET haute résolution d'un interstratifié chlorite-pyrophyllite. Les feuillets de chlorite (C) et pyrophyllite (P) sont empilés de manière non périodique, et des zones « chaotiques » sont visibles entre les paquets de chlorite et de pyrophyllite. D'après Wang et Xu (2006).

Fig. 70 – Andosol formé sur scories volcaniques, visibles à la base du profil, dans le Puy de Dôme.
Photo : http://www.unil.ch/biogeosciences/page81593.html

Interstratifiés

Les interstratifiés sont des minéraux argileux qui contiennent plus d'un type de feuillets dans leur structure. L'interstratification peut être aléatoire (Fig. 68 et Fig. 69) ou au contraire ordonnée, avec une séquence d'empilement régulière et périodique. Dans les sols, les interstratifiés sont des structures métastables qui apparaissent lors de la métamorphose d'un minéral argileux en un autre minéral argileux. Par exemple, les interstratifiés illites-smectites apparaissent lorsque les illites sont transformées en smectites par les mécanismes d'altération de surface. De la même manière, les interstratifiés kaolinite-smectite (Fig. 69) représente une étape intermédiaire dans l'altération des smectites en kaolinite. Il existe ainsi autant d'interstratifiés que de mécanismes de transformations de feuillets argileux : chlorite-pyrophyllite (Fig. 68), vermiculite-chlorite, etc.

Fig. 69 – Représentation schématique d'un interstratifié smectite-kaolinite d'un sol tropical humide du Costa Rica. Les feuillets de smectite sont représentés en gris, les feuillets de kaolinite en blanc, et les cations interfoliaires sous la forme de cercles noirs. D'après Ryan et Huertas (2009).

Halloysite

L'halloysite (Joussein et al., 2005) se forme souvent dans les sols dérivés de matériaux volcaniques appelés andosols (Fig. 70), à la fois dans les régions tropicales et subtropicales humides et sous climats froids et tempérés humides. Le mot andosol vient du japonais *an* = noir et *do* = sol. La couleur sombre de ces sols provient de leur grande teneur en matière organique. Ces sols très fertiles représentent moins de 1% des terres du monde (Legros, 2007). Ils sont présents dans les régions volcaniques, en Auvergne par exemple. Ces sols jeunes contiennent, en plus de l'halloysite, de nombreuses nanoparticules métastables, telles que la ferrihydrite, l'imogolite et l'allophane. La structure chimique de l'halloysite est la même que celle de la kaolinite, à l'exception du fait que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. Par conséquent les feuillets ne forment pas des empilements réguliers prenant l'aspect de plaquettes rigides. Ils s'enroulent, en raison de la différence de distances oxygène-oxygéne dans la couche octaédrique et tétraédrique, et forment de véritables nanotubes naturels (Fig. 71).

Fig. 71 – Formation de l'halloysite par enroulement des feuillets 1/1 de kaolinite après hydratation. Repris de Meunier (2003) d'après Singh et Mackinnon (1996).

Ces nanotubes mesurent quelques centaines de nanomètres de long, pour un diamètre extérieur de l'ordre de 50 nm et un diamètre intérieur de 20 nm (Fig. 74). Leur surface spécifique est de 60 g/m^2 environ. La surface extérieure du cylindre est constituée d'une couche tétraédrique de silice SiO_2 tandis que l'intérieur est constitué d'une couche octaédrique d'alumine Al_2O_3. Malgré une formule chimique identique à celle de la kaolinite, l'halloysite présente une plus grande réactivité de surface. Sa CEC est comprise entre 20 et 60 cmol+/kg (contre 10 cmol+/kg pour la kaolinite environ) et l'intensité de son potentiel zêta, négatif au-delà de pH 3, est supérieure à celle de la kaolinite. Selon Tari et al. (1999), la plus forte charge négative de l'halloysite est liée à de plus grandes quantités de substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique. L'extérieur du tube d'halloysite est chargé négativement tandis que l'intérieur est chargé positivement en-dessous de pH 8.5. Ainsi des macromolécules négatives sont à la fois repoussées par la face extérieure et attirées par la face intérieure. Toutes sortes de substances peuvent être encapsulées à l'intérieur du tube, ce qui explique pourquoi l'halloysite est utilisée dans de nombreuses applications innovantes, comme la libération contrôlée de médicaments par exemple.

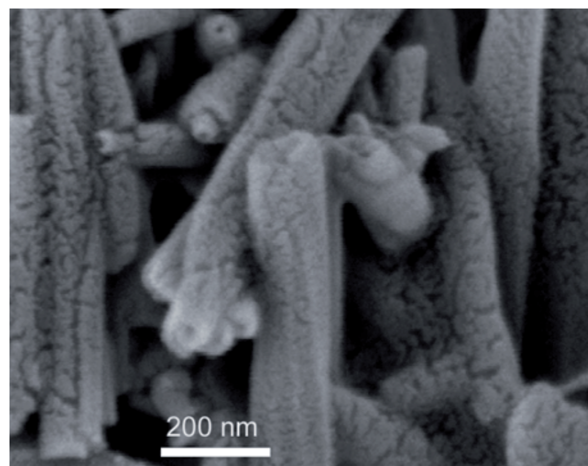


Fig. 72 – Vue rapprochée de l'enroulement de feuillets d'halloysite de la mine de Turplu en Turquie. Photo : Ömer Işik Ece, Istanbul Technical University (http://www.minersoc.org/).

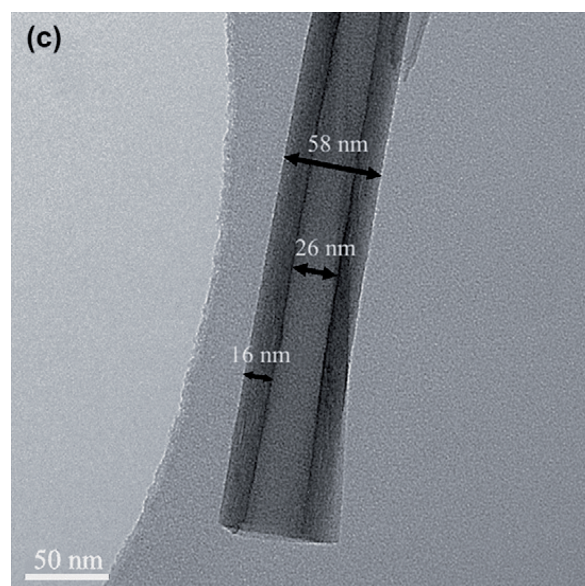
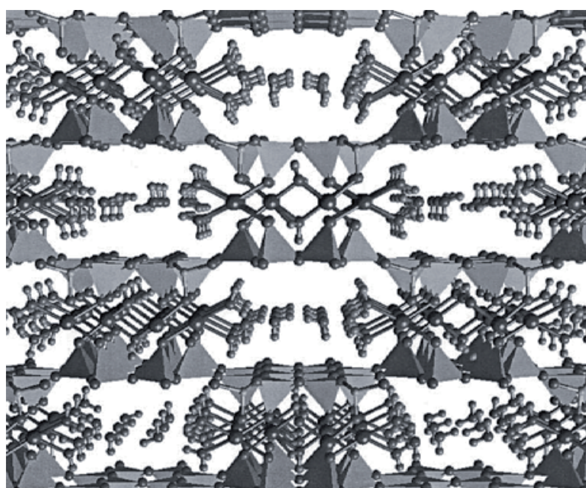


Fig. 73 – Vue en coupe d'un tube d'halloysite. D'après Ye et al. (2007).

Palygorskite

La palygorskite, autrefois appelée attapulgite, se forme dans les sols salés des régions désertiques chaudes et arides (Brown, 1990). Les cristaux ont l'apparence de tiges allongées (Fig. 75). Contrairement aux autres argiles, elle ne présente pas une structure feuilletée, mais elle est composée de l'assemblage de rubans de type 2:1 dont les tétraèdres des bords sont associés à d'autres rubans pour former une structure nanoporeuse à canaux (Fig. 74). De petites molécules organiques peuvent venir se nicher dans ces cavités pour former des complexes organo-minéraux exceptionnellement stables dans le temps. C'est le secret de la longévité du bleu maya : les molécules bleues d'indigo situés dans les canaux sont protégées des agressions extérieures par la matrice minérale de palygorskite (Van Olphen, 1966 ; Fois et al., 2003). Malgré leurs exceptionnelles capacité d'échange cationique et surface spécifique (de l'ordre de 1000 m^2/g), ces argiles gonflent moins que les smectites, puisque leur porosité accessible à l'eau est essentiellement située à l'intérieur du cristal.


Fig. 74 – Structure cristalline de la palygorskite, composée de l'association de rubans de type 2:1 liés par les tétraèdres des bords et formant une structure nanométrique poreuse à canaux. D'après Fois et al. (2003).

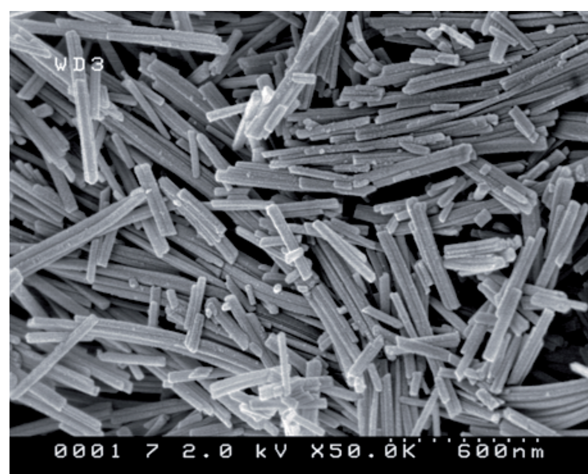


Fig. 75 – Cristaux de palygorskite. Photo : Toshihiro Kogure (http://www.minersoc.org/)

Oxyde	*Morphologie principale*	*Autres morphologies*	*Couleur*	*Sols principaux*
Goethite	Aciculaire	Etoiles (macle), héxagones, bipyramides, tiges fines, cubes	Jaune	Sols aérobis et anaérobis de toutes les régions
Hématite	Plaquettes hexagonales	disques, bâtonnets, aiguilles, particules fusiformes, sphères, ellipsoïdes, doubles ellipsoïdes, rhombohèdres, étoiles, cubes, cacahuètes	Rouge vif	Sols aérobis des régions subtropicales, méditérranéennes et tropicales (sols latéritiques, sols rouges méditerranéens, ferralsols, acrisols). Généralement absent des sols des régions froides et tempérées.
Ferrihydrite	Sphères		Rouge brun	Eaux souterraines et sols hydromorphes (gleys et pseudogleys) et podzols des régions froides et tempérées, sols de rizières.
Fougérite	Plaquettes hexagonales		Bleu-vert	Sols humides (gleysoils)
Lépidocrocite	Lattes	Plaquettes, losanges, cubes	Orange	Sols anaérobis, argileux et non calcaires des régions froides et tempérées

Fig. 76 – Formes cristallines, couleurs et occurrences des 5 oxydes de fer principaux du sol. Adapté de Cornell et Schwertmann (2003).

2.2. Oxydes de fer

Le fer représente par ordre d'abondance décroissant le 4[e] élément chimique constituant les minéraux des surfaces continentales après l'oxygène, le silicium et l'aluminium (Cornell et Schwertmann, 2003). Dans l'atmosphère oxydante d'aujourd'hui, le fer est à l'état ferrique (Fe^{3+}). Il forme des oxydes et oxyhydroxydes, dont la couleur dépend de la nature et de la taille des minéraux (Fig. 76) : ocre rouge pour l'*hématite* (oxyde ferrique α-Fe_2O_3), ocre jaune pour la *goethite* (oxyhydroxyde ferrique α -FeOOH). Les ocres de Provence sont un des gisements de ces pigments, *hématite* rouge et *goethite* jaune. Ces pigments imposent leur couleur aux autres minéraux, parfois plus abondants mais translucides : les hydroxydes d'aluminium (gibbsite) des bauxites, la kaolinite à la base de la fabrication de la porcelaine ou la calcite. Dans les milieux où l'engorgement temporaire ou permanent par l'eau peut entraîner une anoxie, c'est-à-dire un manque d'oxygène, en limitant la diffusion de l'oxygène, des conditions réductrices peuvent apparaître. Dans ces conditions, le fer est à l'état ferreux (Fe^{2+}) et est très mobile dans l'eau. Il donne alors une teinte bleu-vert à la terre liée à la présence d'un minéral identifié très récemment : la *fougérite*. Le lessivage du fer entraîne un blanchiment des horizons. Si les conditions réductrices sont suffisamment intenses, le fer se combine au soufre et forme des sulfures de couleur noire. Lorsqu'on observe plus en détail les sols, d'autres couleurs apparaissent : des liserés orange ou rouge brique autour d'anciens conduits racinaires. Là aussi, la nature des minéraux ferrifères explique les couleurs observées : orange vif pour la *lépidocrocite* (FeOOH), rouge brique pour la *ferrihydrite*.

Ainsi, les oxydes de fer sont de véritables indicateurs colorés des sols (Trolard et Bourrié, 2005). La couleur des terres est le plus souvent liée à la présence d'oxydes de fer ou de matière organique : rouge ou jaune pour les oxydes de fer, noire pour la matière organique, brune pour le mélange des deux, blanche en absence des deux, quand seuls restent le sable pur (quartz) ou le calcaire pur, etc. La palette de couleurs des oxydes de fer est très étendue et varie en fonction de l'environnement physico-chimique des sols. La couleur du sol est intimement liée à la nature des oxydes de fer, en particulier à leurs degrés d'hydratation et d'oxydation. Les couleurs marron, rouge, orange et jaune sont liées à la présence d'oxydes de fer III, tandis que les couleurs grise, verte, bleue ou noire sont liées à la présence de fer ferreux (oxydes ou sulphides), la couleur blanche indiquant l'absence d'oxydes de fer. Ils peuvent être extraits par dissolution sélective selon le célèbre procédé de Mehra et Jackson (1960) : un réducteur puissant, le dithionite de sodium, mélangé à une solution tampon de carbonate de sodium et à un agent séquestrant du fer, le citrate de sodium, permettent de dissoudre les oxydes de fer sans altérer les minéraux argileux. L'échantillon de sol soumis à cette technique perd sa couleur caractéristique.

Les oxydes de fer des sols sont des particules cristallines extrêmement petites, au point que nombre d'entre elles peuvent être considérées comme des nanoparticules naturelles. Ceci, ainsi que leur faible concentration (quelques dizaines de g/kg dans la plupart des sols), explique pourquoi les oxydes de fer ont pendant longtemps échappé à l'identification, en dépit de leur existence évidente révélée par la couleur des sols. Dans le passé, les oxydes de fer étaient considérés comme des substances amorphes. Ces « impuretés », ainsi que d'autres « ciments naturels » des argiles, étaient dissoutes afin de permettre une analyse correcte des minéraux argileux par diffraction des rayons X. La teneur en oxydes de fer d'un sol peut varier de <1 à plusieurs centaines g kg-1. Elle dépend de la nature de la roche-mère, mais surtout de l'âge du sol : dans les sols très anciens des zones tropicales, il est fréquent que la teneur en oxydes de fer dépasse celle des minéraux argileux.

A l'échelle du globe, Les oxydes de fer sont les seconds minéraux les plus importants après les argiles dans la fraction argileuse inférieure à 2 microns. Il arrive parfois qu'ils constituent la phase dominante, devant les argiles, dans les sols tropicaux en particulier. Même lorsqu'ils ne sont pas majoritaires, leur présence peut profondément modifier les propriétés colloïdales du matériau terre en raison de leurs très petites dimensions. Il arrive fréquemment qu'ils enrobent les plus grosses particules d'argile, à la manière d'un enduit d'épaisseur nanoscopique, imposant ainsi au système mixte obtenu la charge de surface de l'oxyde. Une fois que les charges permanentes des argiles sont neutralisées, le sol présente des propriétés similaires à celles de particules à charge variable. De tels sols sont aujourd'hui appelés *sols à charges variables*, par opposition aux *sols à charges permanentes* des régions tempérées.

Par ailleurs, l'étude des propriétés de surface des oxydes est essentielle pour mieux comprendre celles des argiles. Le bord des plaquettes est constitué de liaisons brisées silanol (-Si-OH) et aluminol (-Al-OH) dont la réactivité présente de nombreuses analogies avec celle des oxydes. Van Olphen (1977) s'appuie souvent sur le comportement de suspensions d'oxydes pour interpréter celui de suspensions d'argiles. Les oxydes peuvent être vus comme des matériaux modèles, plus simples que les argiles, offrant ainsi des clés essentielles pour mieux comprendre le comportement colloïdal du matériau terre. D'ailleurs, l'étude et la modélisation des propriétés de surface des oxydes (Jolivet et al., 1994 ; Davis et al., 1978 ; Hiemstra et al., 1989a) est un domaine plus avancé que celui des argiles.

Goethite

Structure cristallochimique

Nommée en hommage à Goethe pour son intérêt pour la minéralogie, la goethite α-FeOOH est constituée d'un assemblage d'octaèdres dans lesquels un atome de fer Fe^{3+} se trouvent au centre de 3 oxygènes O et 3 hydroxyles OH (Cornell et Schwertmann, 2003). La charpente d'oxygène est constituée d'un empilement compact d'anions (O^{2-} et OH^{-}) entre lesquels les ions Fe^{3+} n'occupent que la moitié des sites octaédriques (Fig. 77). Les atomes de fer forment des doubles rangées séparées par des doubles rangées de sites vides. En représentation octaédrique, les octaèdres assemblés par les arrêtes forment des double chaînes parallèles à la direction [010] (Fig. 78). Ces chaînes sont assemblées aux doubles chaînes voisines par les sommets des octaèdres. La structure dans une couche consiste donc en double chaînes d'octaèdres alternant avec une double chaîne de sites vacants (Fig. 79). Bien que ces derniers apparaissent comme des tunnels en représentation octaédrique, rappelant par exemple la structure de la palygorskite, la Fig. 77 montre bien que l'arrangement des anions est compact et qu'il ne s'agit pas de vrais tunnels. Les sites vides apparaissent cependant à la surface du cristal sous la forme de sillons. Deux types d'atomes d'oxygènes, désigné comme O_I et O_{II}, composent la structure de la goethite. Les O_I sont partagés entre octaèdres appartenant à 2 doubles chaînes différentes, tandis que les O_{II} sont partagés entre octaèdres appartenant à la même double chaîne et sont liés à un proton. Ces protons, situés dans les sites vacants, forment des liaisons hydrogènes, orientées en diagonale, avec des oxygènes O_I de la double chaîne voisine et stabilisent la structure (Fig. 79). Les O_I sont liés à 3 atomes de fer, tandis que les O_{II} sont liés à 3 atomes de fer et 1 proton : la stoechiométrie est donc différente. Fe^{3+} partage 3 charges positives avec 6 O^{2-} voisins, soit ½ charge par atome d'oxygène. Un atome d'oxygène O_I^{2-} partage donc 3/2 charges positives des 3 Fe^{3+} voisins, soit un excès de ½ charges négatives. Inversement les O_{II}^{2-} reçoivent 3/2 charges positives des Fe^{3+} et 1 charges positives de H^{+}, soit un excès de ½ charges positives : la liaison hydrogène rétablit l'équilibre.

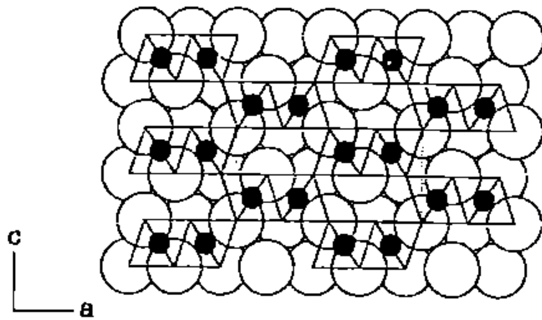


Fig. 77 – Structure atomique de la goethite. Empilement hexagonal compact d'anions oxygènes et hydroxyles entre lesquels des atomes de fer Fe^{3+} remplissent la moitié des sites octaédriques. Vue en coupe dans la direction (010). D'après Cornell et Schwertmann (2003).

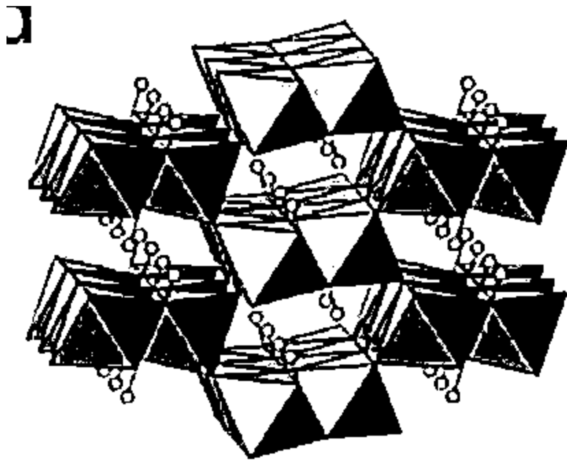


Fig. 78 – Double chaînes d'octaédres, entre lesquelles les atomes d'hydrogène sont visibles. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

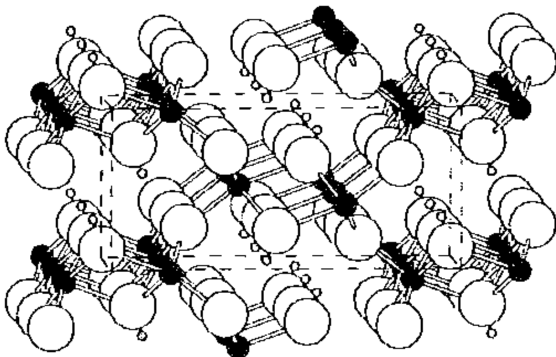


Fig. 79 – Représentation éclatée (boules et bâtonnets) de la structure de la goethite. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

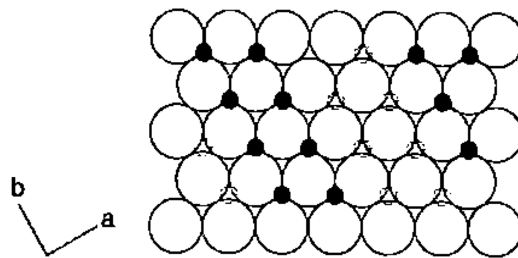


Fig. 80 – Projection selon le plan [001]. Les petits cercles en pointillés représentent la position des atomes de fer dans la couche octaédrique du dessous. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

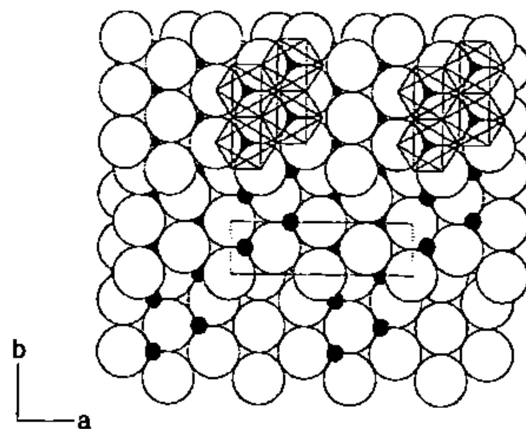


Fig. 81 – Projection selon le plan [001] de 3 plans différents d'oxygènes superposés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Occurrence dans la nature

En raison de sa grande stabilité thermodynamique, la goethite est de loin l'oxyde de fer le plus commun des sols. Elle est présente à la fois dans les sols aérobies et anaérobies de toutes les régions du monde. Cependant les teneurs en oxydes de fer sont en général beaucoup plus grandes dans les sols des régions tropicales (jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents) que dans les sols des régions tempérées (quelques pourcents). Les sols contenant de la goethite en tant qu'unique oxyde de fer prédominent dans les climats froids à tempérés humides. Mais la goethite apparaît souvent en association avec tous les autres oxydes de fer communs. Dans les régions chaudes, elle est associée avec l'hématite, tandis que dans les climats plus froid la ferrihydrite et la lépidocrocite sont des partenaires fréquents (Cornell et Schwertmann, 2003). Lorsque la goethite est distribuée de manière homogène dans le profil et qu'elle n'est pas masquée par la matière organique noire, la goethite donne une couleur jaune-marron au sol. Elle peut être aussi concentrée sous forme de marbrures, de concrétions, de ferricretes et autres formes d'accumulation du fer. Il est difficile de dresser la liste exhaustive de tous les types de sols contenant de la goethite puisqu'elle peut se former à la fois sous climats chaud et froid et en conditions plus ou moins humides. Les quelques exemples qui suivent illustrent la diversité de son occurrence.

<u>*Sols tropicaux*</u>

La goethite est un constituant de base des sols rouges et jaunes tropicaux, en association avec la kaolinite, la gibbsite et l'hématite. Les principaux représentants de ces sols sont les ferralsols (Legros, 2007) et les acrisols (Fig. 82). La couleur jaune indique sa prépondérance par rapport à l'hématite rouge, ce qui ne signifie pas qu'elle est absente d'un sol rouge[15]. Par déshydratation à 250°C, la goethite α-FeOOH peut se transformer en hématite Fe_2O_3. Il n'est donc pas étonnant que la répartition des sols jaunes riches en goethite par rapport aux sols rouges riches en hématites soit liée à l'humidité du sol en fonction de la latitude, de l'altitude, de la topographie, etc. De plus fortes précipitations favorisent la goethite par rapport à l'hématite.

<u>*Ocres*</u>

En association avec la kaolinite translucide, la goethite est le pigment de l'ocre jaune de Provence (Fig. 83).

<u>*Podzols et gleysols*</u>

En conditions oxydantes, la goethite est très peu soluble, ce qui explique son accumulation dans les vieux sols tropicaux ayant subit l'altération pendant plusieurs millions d'années. Toutefois en conditions réductrices ou en présence de molécules organiques chélatantes, le fer peut se dissoudre sous la forme d'ions Fe^{2+} ou de complexes organo-métalliques (Cornell et Schwertmann, 2003). Il peut se déplacer en solution et reprécipiter plus loin. Ces phénomènes relativement rapides de dissolution et reprécipitation conduisent à des formes métastables du fer : ferrihydrite, lépidocrocite et fougérite. En condition à nouveau oxydante, elles sont toutes susceptibles de former de la goethite dans le temps. La goethite est donc souvent présente dans les sols où se trouvent ces trois formes métastables du fer. Ainsi par exemple, elle est associée à la ferrihydrite dans les podzols (cf. p°147) et à la fougérite et la lépidocrocite dans l'horizon de surface des gleysols (pseudogleys, cf. p°155).

<u>*Sols bruns*</u>

Dans les pays tempérés, l'altération de la plupart des roches conduit à l'extraction du fer des réseaux critallins (Fe^{2+}) et son oxydation en Fe^{3+} au contact de l'oxygène de l'air (Legros, 2007). Il y a formation de goethite et aussi association du fer et de l'argile en quantité plus ou moins grande de matière organique. Il en résulte un brunissement général qui est très visible en coupe, dans les carrières, où il intervient sur quelques décimètres ou mètres au sein de profils peu différenciés. Ces sols marron sont appelés *sols bruns*.



Fig. 82 – Projection selon le plan [001] de 3 plans différents d'oxygènes superposés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).



Fig. 83 – Falaise de sable ocreux jaune à Roussillon. Photo : http://fr.wikipedia.org/wiki/Ocre.



Fig. 84 – Le fleuve jaune est le deuxième plus long fleuve de Chine. Il doit son nom à ses eaux boueuses, colorées par la goethite. Photo : http://paradisechina.blogspot.com/p/nature-beauty-in-china-waters.html

[15] Le rouge de l'hématite peut masquer le jaune de la goethite

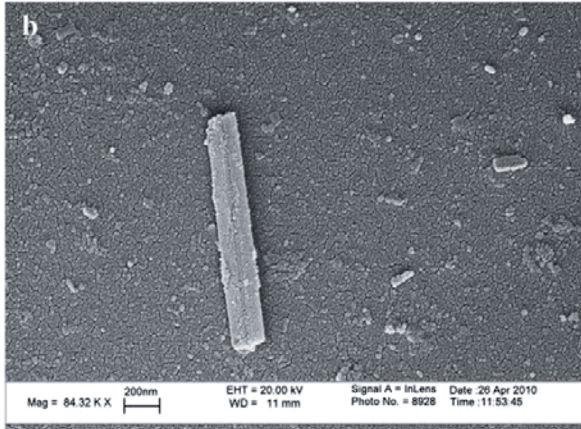


Fig. 85 – Particule de goethite de forme aciculaire adsorbée sur un grain de sable. D'après Larrahondo et al. (2011).

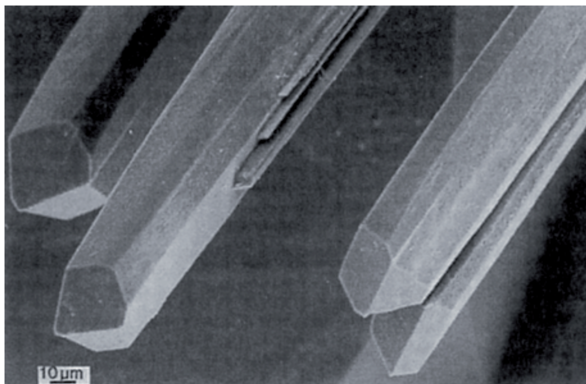
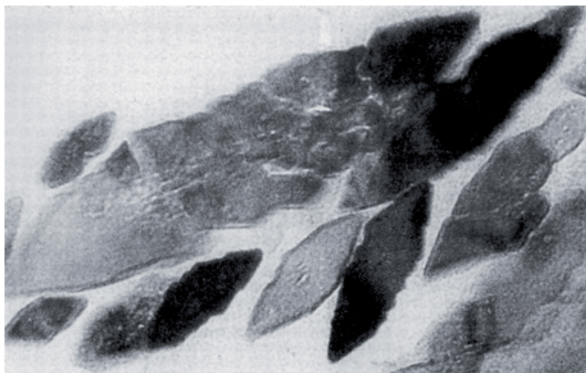


Fig. 86 – Enormes macrocristaux de goethite formés en conditions hydrothermales dans une géode de quartz. Image de R. Giovanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).


Fig. 87 – Images MET haute résolution montrant la section de cristaux de goethite en forme de losange. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

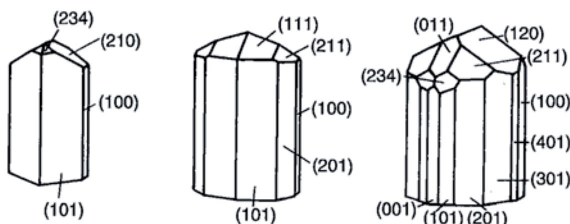


Fig. 88 – Différentes faces cristallines de cristaux de goethite de plus en plus développés de gauche à droite. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Taille et morphologie des particules

Bien que la goethite présente une gamme étendue de formes et de tailles (Cornell et Schwertmann, 2003), la morphologie classique est aciculaire[16] (Fig. 85) : le cristal est allongé en forme d'aiguille ou de bâtonnet (Fig. 86) dont la section se rapproche d'un losange (Fig. 87). La longueur peut varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns, à l'image des énormes macrocristaux représentés sur la Fig. 86, formés en conditions hydrothermales dans une géode de quartz. Les cristaux sont allongés dans la direction [001] et souvent terminés par des faces [210] en biseau (Fig. 88). Prélot et al. (2003) étudient les faces cristallines de deux échantillons de goethite différents (Fig. 89 et Fig. 90) et concluent que les faces principales sont [001], [101] dans le sens de la longueur, terminés par des faces [121] (Fig. 91). Pendant longtemps, il était admis, sur la base d'observation MET, que la forme du cristal de goethite était parallélépipédique avec une section rectangulaire (Fig. 92). Il est fréquent de trouver dans la littérature des tentatives de modélisation des propriétés de surface basée sur cette morphologie erronée. Des particules en forme d'étoiles peuvent être observées lorsque deux (Fig. 93) ou plusieurs cristaux (Fig. 94) s'associent pour former une macle.

La taille des cristaux varie avec les conditions de croissance cristalline (Cornell et Schwertmann, 2003). Les particules de goethite produites par oxydation de solutions de Fe^{2+}, mécanisme probable dans la nature, sont généralement beaucoup moins développées et leur taille est beaucoup plus petite (Longueur Cohérente Moyenne selon l'axe b : LCM_b = 10 nm) que celle des particules obtenues à partir de solutions alcalines de Fe^{3+}. Si de l'aluminium est incorporé dans la structure, ces cristaux deviennent extrêmement petits (LCM_a = 5 nm) et ne présentent aucune morphologie particulière. A pH basique (12) les cristaux sont à nouveau aciculaires (LCM_a = 30 nm) même s'ils contiennent de l'aluminium. Ils présentent néanmoins un désordre interne, et des étoiles sont fréquentes. Cette morphologie est aussi observée pour les goethites naturelles des sols.

Les cristaux des oxydes de fer des sols sont généralement moins bien développés que ceux obtenus par synthèse en laboratoire (Cornell et Schwertmann, 2003). La taille des cristaux d'oxydes de fer dans les sols varie de quelques nanomètres à quelques dixièmes de microns. Une étude sur 256 goethites de différents sols du monde (Schwertmann, 1988) donne un maximum pour la longueur cohérente moyenne (LCM) perpendiculaire au plan [101] pour la goethite comprise entre 15-20 nm. Les goethites des sols sont le plus souvent aciculaires, comme ceux de synthèse, et possèdent des défauts, des micropores et des contours dentelés (Cornell et Schwertmann, 2003). Des étoiles composées d'aiguilles ont été mises en évidence dans un sol rédoxymorphe[17] ainsi que des cristaux en forme de fibre de 5 nm d'épaisseur dans un podzol. Souvent, les conditions compatibles avec la croissance cristalline sont si faibles qu'aucune morphologie particulière ne se développe et les particules irrégulières prédominent : la présence de goethite ne peut pas être alors identifiée à partir de la morphologie des particules. Une situation similaire existe pour les hématites du sol : il est par exemple impossible de distinguer les goethites des hématites lorsque toutes deux adoptent une forme sphéroïdale.

Des surfaces spécifiques comprises entre 45 et 110 m^2/g ont été évaluées pour des goethites et hématites de 13 ferralsols brésiliens différents. Selon Cornell et Schwertmann (2003), les surfaces spécifiques des goethites varient entre 50 et 200 m^2/g.

[16] Du latin *acicula* : « petite aiguille »
[17] En zone humide, le niveau changeant de la nappe avec les saisons provoque des conditions alternativement aérobies (riche en oxygène) et anaérobies (absence d'oxygène). L'horizon, qui présente à la fois des propriétés réductrices et oxydés (tâches ocres et gris bleu-vert) est dit rédoxymorphe (voir paragraphe x).

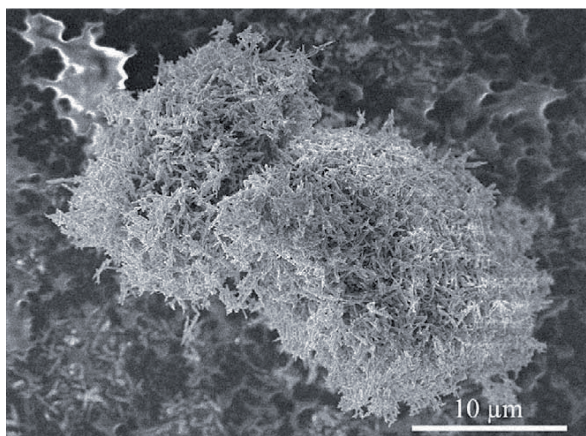


Fig. 89 – Agrégats d'aiguilles de goethite étudiées par Prélot et al. 2003.

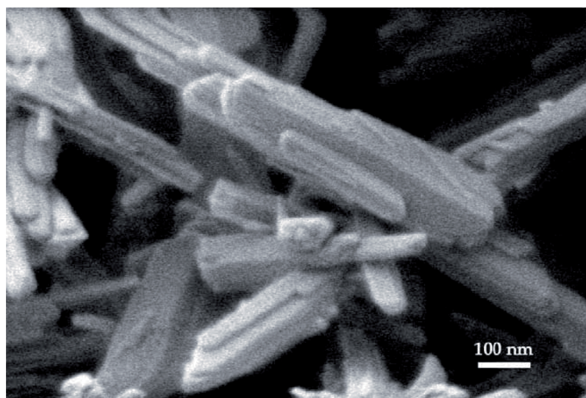


Fig. 90 – Particules de goethite étudiées par Prélot et al. (2003).

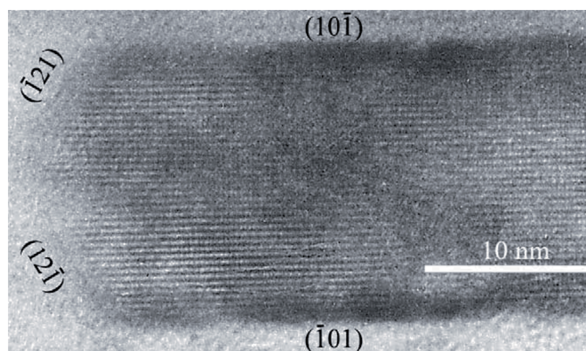


Fig. 91 – Image MET Haute Résolution d'une aiguille de goethite terminée par des faces [121]. D'après Prélot et al. (2003).

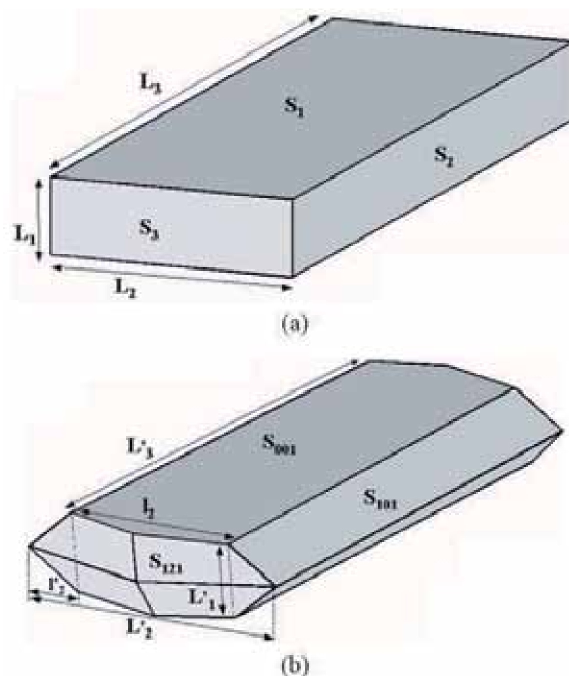


Fig. 92 – (a) Conception erronée et simplifiée de la morphologie d'un cristal de goethite en forme de parallélépipède. (b) Faces principales de cristaux de goethite analysés par images MET Hautes Résolutions. D'après Prélot et al. (2003).



Fig. 93 – Macle formée de l'association de deux cristaux aciculaires délimités par des faces [101] et [210]. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

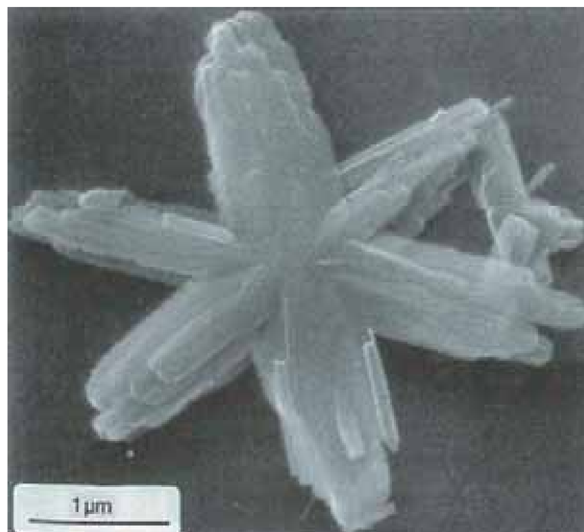


Fig. 94 – Macle de plusieurs cristaux de goethite formant une étoile. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

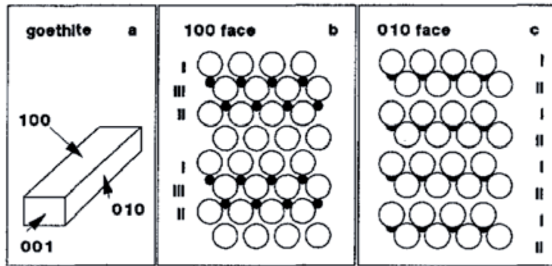


Fig. 95 – **Interprétation erronée de la morphologie du cristal de goethite, reprise ici par Hiemstra et al (1989b) afin de déterminer la charge de surface par application du modèle MUSIC, d'après Hiemstra et al. (1989a).**

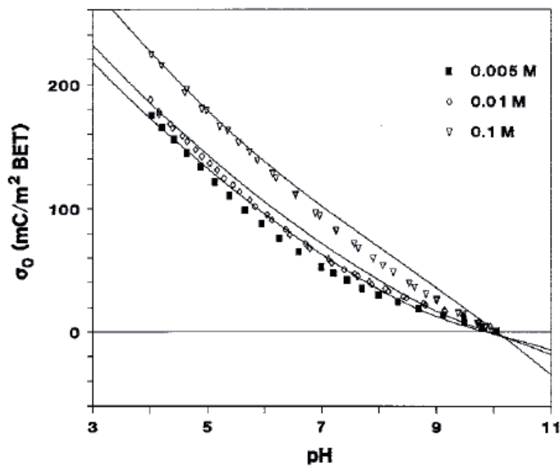


Fig. 96 – **Variation de la charge de surface de particules de goethite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC en se basant sur une morphologie erronée du cristal (Fig. 95). D'après Hiemstra et al. (1989b)**

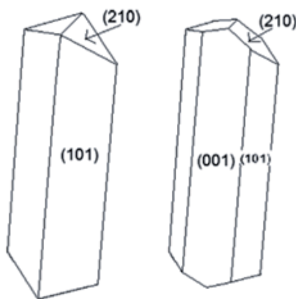


Fig. 97 – **Morphologies simplifiées et correctes de cristaux de goethite. D'après Villalobos et al. (2009)**

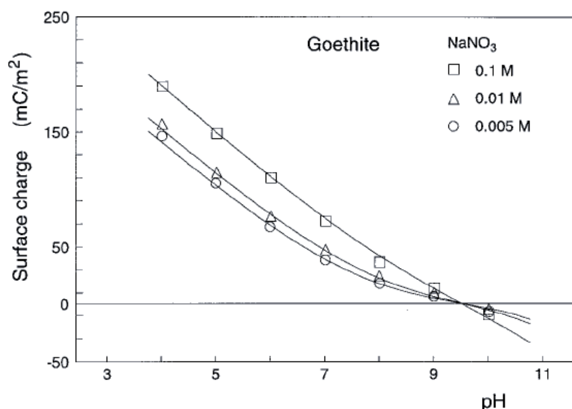


Fig. 98 – **Variation de la charge de surface de particules de goethite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC en se basant sur une morphologie correcte du cristal. D'après Hiemstra et Van Riemsdijk (1996).**

Propriétés de surface

Pour comprendre les propriétés de surface de la goethite, il est nécessaire de connaître les différentes faces du cristal et leurs contributions respectives à la charge globale de la particule. De nombreux chercheurs ont modélisé les propriétés de surface à partir d'une conception erronée de la forme du cristal, considérant celui-ci comme un parallélépipède allongé délimité par 3 faces [100], [010] et [001] (Fig. 95). Ainsi **Hiemstra et al. (1989b)** se basent sur cette morphologie pour appliquer leur célèbre modèle MUSIC (MUltiSIte Complexation - **Hiemstra et al., 1989a**) aux propriétés de surface de la goethite. Il est surprenant de constater que malgré cette erreur d'appréciation, les modèles donnent des résultats proches des valeurs expérimentales (Fig. 96). Les affinements du modèle (**Hiemstra et Van Riemsdijk, 1996 ; Venema et al., 1998 ; Gaboriaud et Ehrhardt, 2003**) basés sur une morphologie correcte (Fig. 97) donnent également des valeurs proches des premiers résultats de **Hiemstra et al. (1989b) :** Fig. 98. Quel que soit le plan de clivage du cristal considéré, les propriétés de surface de la goethite semblent donc relativement homogènes.

Des considérations cristallographiques indiquent que les sites hydroxyles de surface de la goethite peuvent être coordinés à un, deux ou trois atomes de fer sous-jacent (Fig. 99). Selon le modèle de Pauling, si ½ charge positive est assignée à chaque liaison[18] Fe-O, ces groupes OH simplement, doublement et triplement coordinés portent respectivement une charge de -1/2, 0 et +1/2.

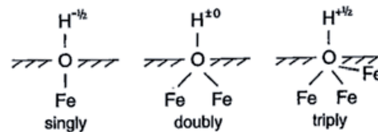


Fig. 99 – **Charges portées par 3 groupes hydroxyles de surfaces différents mono-, di- et tricoordinés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).**

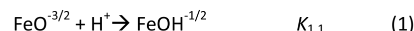
La densité globale de ces groupes dépend à la fois de la structure cristalline et de l'extension des différentes faces. **Barron et Torrent (1996)** ont calculé leur densité pour les faces les plus communes de la goethite : [101], [210], [100] et [001] (Fig. 100).

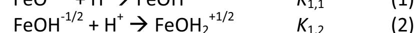
Face		*Singly*	*Doubly*	*Triply*
		coordinated groups/nm^{-2}		
Goethite	[101]	3.0	3.0	9.1
	[210]	8.2	8.2	–
	[100]	7.2	7.2	–
	[001]	3.3	3.3	–

Fig. 100 – **Densité de groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces cristallines les plus courantes de la goethite. D'après Barron et Torrent (1996).**

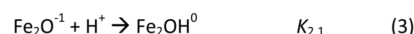
Chacun de ces groupes contribue à la charge globale par des réactions d'échange de protons avec la solution.

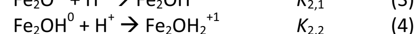
Pour les groupes monocoordinés :


$FeO^{-3/2} + H^+ \rightarrow FeOH^{-1/2}$ $K_{1,1}$ (1)

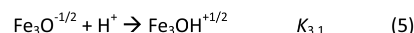

$FeOH^{-1/2} + H^+ \rightarrow FeOH_2^{+1/2}$ $K_{1,2}$ (2)

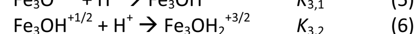
Pour les groupes dicoordinés :


$Fe_2O^{-1} + H^+ \rightarrow Fe_2OH^0$ $K_{2,1}$ (3)


$Fe_2OH^0 + H^+ \rightarrow Fe_2OH_2^{+1}$ $K_{2,2}$ (4)

Pour les groupes tricoordinés :


$Fe_3O^{-1/2} + H^+ \rightarrow Fe_3OH^{+1/2}$ $K_{3,1}$ (5)


$Fe_3OH^{+1/2} + H^+ \rightarrow Fe_3OH_2^{+3/2}$ $K_{3,2}$ (6)

[18] La coordinence de fer Fe^{3+} en position octaédrique est égale à 6.

Les constantes d'équilibre de première protonation $K_{i,1}$ et de deuxième protonation $K_{i,2}$ sont appelées constantes d'acidité de surface. Par exemple, pour la deuxième réaction, $\log K_{1,2}$ correspond au pH pour lequel la concentration de sites $FeOH^{-1/2}$ est égale à celle des sites $FeOH_2^{+1/2}$: au-delà de ce pH, les $FeOH^{-1/2}$ sont majoritaires, en dessous, ils se protonent et la forme $FeOH_2^{+1/2}$ devient prédominante. En principe les sites monocoordinés peuvent se protoner en deux étapes consécutives. Cependant la très grande affinité des groupes $FeO^{-3/2}$ pour les protons, prédite par le modèle MUSIC, mène à la conclusion que seuls les groupes $FeOH^{-1/2}$ et $FeOH_2^{+1/2}$ peuvent exister dans les plages usuelles de pH. Inversement pour les sites tricoordinés, une deuxième étape de protonation est impossible car les 4 orbitales de l'oxygène sont occupées au sein des groupes $Fe_3OH^{+1/2}$. Seules les réactions (2), (3), (4) et (5) contribuent à la charge de surface. Hiemstra et al (1989b) donnent les valeurs suivantes pour les constantes d'acidité :

$$\log K_{1,2} = 10.7$$
$$\log K_{2,1} = 13.7$$
$$\log K_{2,2} = -0.1$$
$$\log K_{3,1} = 4.3$$

Ils concluent que les groupes dicoordinés n'existent que sous la forme neutre Fe_2OH^0 sur toute l'étendue du pH et ne participent pas à la charge de surface. Les groupes monocoordinés sont négativement chargés ($FeOH^{-1/2}$) au-dessus de pH 10.7 et positivement chargés ($FeOH_2^{+1/2}$) au-dessous. Pour les groupes tricoordinés, $Fe_3O^{-1/2}$ est majoritaire au-dessus de pH 4.3 et se transforme en $Fe_3OH^{+1/2}$ au-dessous. En se basant sur la forme parallépipédique erronée du cristal de goethite, ils déduisent un Point de Charge Nulle de 9.5 (Fig. 96) qui correspond à leurs valeurs expérimentales. Plus tard, ils arrivent à une conclusion similaire pour un cristal délimité par les faces [101] et [210] (Fig. 98).

Pus tard, Venema et al. (1998) distinguent les sites oxygènes de type O_I et les oxygènes de type O_{II} en substituant le concept de valence formelle de Pauling à celui de valence de liaison actuelle de Brown. Si dans le premier cas les charges sont uniformément réparties entre les anions et les cations, dans le cas de la valence de liaison actuelle, la charge reçue par un atome d'oxygène d'un cation environnant dépend de la longueur de la liaison (Fig. 101). Ainsi un oxygène O_I ne reçoit pas ½ charge de chacun des 3 atomes de fer environnant mais une charge inférieure (0.400, 0.400 et 0.411). Inversement un oxygène O_{II} (pour lequel les 3 atomes de fer sont plus proches que précédemment) reçoit une charge supérieure à ½ (0.610, 0.591 et 0.591).

Les oxygènes de surface O_I et O_{II} n'ont donc pas la même réactivité. Une analyse détaillée de la surface sur les plans [101] et [001] (Fig. 102) montre l'existence de 4 groupes différents : Fe_1O_{II} pour les sites monocoordinés, Fe_2O_{II} pour les sites dicoordinés, Fe_3O_I et Fe_3O_{II} pour les sites tricoordinés. Les constantes d'acidité et la densité de ces groupes de surface pour la face [101] sont données sur la (Fig. 103) : la différence de constante d'acidité entre les groupes triplement coordinés de type Fe_3O_{II} et Fe_3O_I est flagrante. Venema et al. (1998) calculent ainsi un PCN de 9,5 et mesurent une valeur expérimentale légèrement inférieure de 9,3 (Fig. 104).

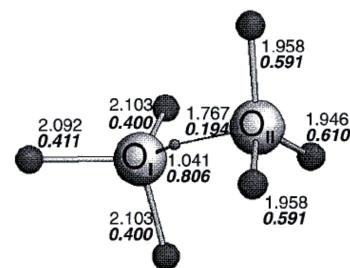


Fig. 101 – Répartition de la charge entre les atomes de fer, les oxygènes O_I et O_{II} et le proton en fonction de la longueur des liaisons d'après la valence actuelle de Brown. D'après Venema et al. (1998).

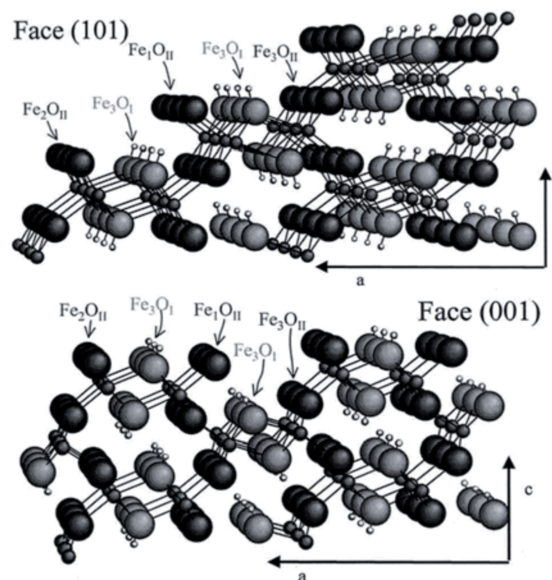


Fig. 102 – Mise en évidence de 4 groupes de surfaces différents présents à la fois sur la face [101] (en haut) et sur la face [001] (en bas). D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003).

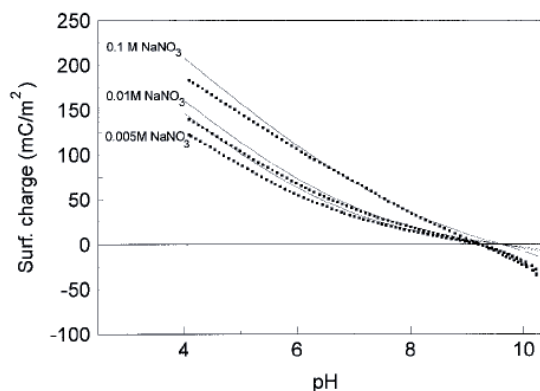


Fig. 104 – Variation de la charge de surface de particules de goethite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC (lignes). D'après Venema et al. (1998).

Fig. 103 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur la face [101]. D'après Venema et al. (1998).

Goethite 110 face

Type of group	N_S (sites/nm²)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ $\log K_{H2}$
Fe_1O_{II}	3.03	1.946 1.767	0.610 0.194	0 0 1 1	2 2 1 1	19.6 7.7
Fe_2O_{II}	3.03	1.958 1.958	0.591 0.591	0 1	1 0	12.3 0.4
Fe_3O_{II}	3.03	1.958 1.946 1.946	0.591 0.610 0.610	0	1	−0.2
Fe_3O_I	6.06	2.092 2.103 2.103	0.411 0.399 0.399	0	1	11.7

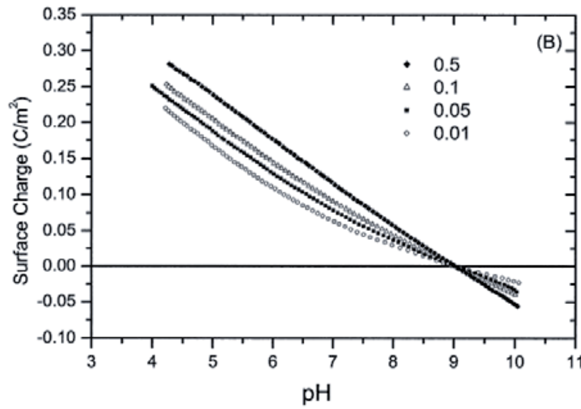


Fig. 105 – Variation de la charge de surface de particules de goethite (G49) présentant 70% de face [001] et 30% de [101] en fonction du pH pour 4 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

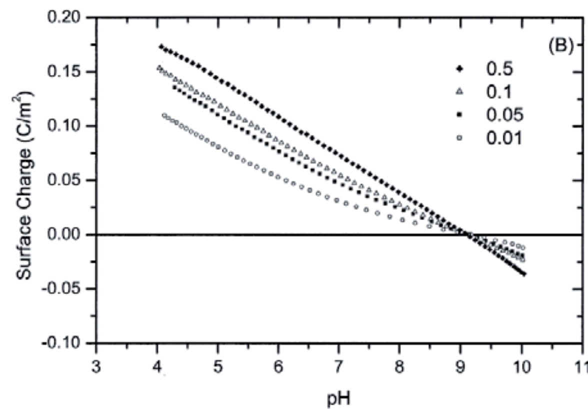


Fig. 106 – Variation de la charge de surface de particules de goethite (G95) présentant 30% de face [001] et 70% de [101] en fonction du pH pour 4 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

Gaboriaud et Ehrhardt (2003) affinent l'approche de Venema et al. (1998) basée sur la valence de liaison actuelle de Brown mais en utilisant des paramètres de longueurs de liaisons légèrement différents. Ils étudient l'influence de la morphologie des cristaux sur la charge de surface à partir de deux échantillons de goethite différents, en s'intéressant en particulier à l'extension de la face [101] par rapport à la face [001]. La Fig. 102 fait apparaître les sites mono-, di- et tricoordinés sur ces 2 faces. A l'aide du modèle multisite (MUSIC), ils calculent les constantes d'acidité pour les 4 groupes de surface sur les faces [101] et [001] (Fig. 105 et Fig. 106). Leur modélisation indique un PCN de 8,9 pour la face [001] et un PCN de 9,2 pour la face [101]. Ces valeurs théoriques s'accordent parfaitement à leurs mesures expérimentales par titration potentiométrique : PCN de 9,0 pour la goethite (G49 - Fig. 105) présentant 70% de [001] et 30% de [101], PCN de 9,1 pour celle (G95 - Fig. 106) présentant 30% de [001] et 70% de [101]. Ces différentes morphologies ont donc un impact relativement faible sur le PCN. Les Fig. 105 et Fig. 106 montrent cependant que la charge est globalement plus importante pour la goethite G49 que pour la goethite G95 en raison de la plus grande densité de sites sur la face [001].

	N_s (sites/nm²)		s	$m + n$	m	n	Log $K_{i,1}$	Log $K_{i,2}$	Dominant
Fe_3O_I	6.06		0.411, 0.399, 0.399	1	0	1	11.7		$Fe_3O_IH^{+1/2}$
Fe_3O_{II}	3.03		0.591, 0.610, 0.610	1	0	1	−0.2		$Fe_3O_{II}^{-1/2}$
Fe_2O_{II}	3.03	**A**	0.591, 0.591	1	0, 1	1, 0	12.3	0.4	$Fe_2O_{II}H^0$
		B	0.591, 0.591	2	0, 1	2, 1	8.3	−3.6	$Fe_2O_{II}^{-1}$, $Fe_2O_{II}H^0$
Fe_1O_{II}	3.03	**1**	0.610	3	0, 1	3, 2	15.6	3.7	$Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		2	0.610	2	0, 1	2, 1	19.6	7.7	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$, $Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		3	0.610	1	0, 1	1, 0	23.6	11.7	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$

Fig. 107 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur la face [101]. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

	N_s (sites/nm²)		s	$m + n$	m	n	Log $K_{i,1}$	Log $K_{i,2}$	Dominant
Fe_3O_I	6.68		0.411, 0.399, 0.399	1	0	1	11.7		$Fe_3O_IH^{+1/2}$
Fe_3O_{II}	3.34		0.591, 0.610, 0.610	1	0	1	−0.2		$Fe_3O_{II}^{-1/2}$
Fe_2O_{II}	3.34	**C**	0.610, 0.610	1	0, 1	1, 0	11.5	−0.4	$Fe_2O_{II}H^0$
		D	0.610, 0.610	2	0, 1	2, 1	7.5	−4.3	$Fe_2O_{II}^{-1}$, $Fe_2O_{II}H^0$
Fe_1O_{II}	3.34	**1**	0.591	3	0, 1	3, 2	16.0	4.1	$Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		2	0.591	2	0, 1	2, 1	19.9	8.0	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$, $Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		3	0.591	1	0, 1	1, 0	23.9	12.0	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$

Fig. 108 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur la face [001]. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)

De manière générale, les Points de Charges Nulles de la goethite relevés dans la littérature varient entre 7.0 et 9.5 (**Davis et Leckie, 1978a, 1978b; Yates, 1975 ; Hsi et Langmuir, 1985; Schwertmann et al., 1985; Hayes et Leckie, 1987; Zeltner et Anderson, 1988; Hiemstra et al., 1989a; Lövgren et al., 1990; Lumsdon et Evans, 1994; Van Geen et al., 1994; Hiemstra et al., 1996; Strauss et al., 1997a, 1997b; Venema et al., 1998; Villalobos et Leckie, 2000, Gaboriaud et Ehrhardt, 2003**). D'après les modélisations présentées précédemment, il semble que le PCN est plus proche de 9.0 que de 7.0, les valeurs les plus basses étant sans doute liées à l'adsorption de carbonates sur les groupes de surfaces qui abaissent le PCN. **Zeltner et Anderson (1988)** étudient par exemple l'effet l'adsorption de CO_2 sur le Point de Charge Nulle de suspensions de goethite à la fois pour des suspensions non purgées et purgées à l'azote N_2. Les goethites non purgées présentent un PCN de 8.1 tandis que les goethites purgées pendant 2 mois présentent un PCN de 9.0. Ces résultats sont interprétés par l'adsorption de CO_2 dans les sillons de la face 001.

Les mesures de mobilités électrophorétiques donnent des Points Isoélectriques relativement proches des résultats obtenus par titration potentiométrique (**Fig. 109**). La goethite est donc chargée positivement sauf à pH basique. L'image MET de la **Fig. 110** montre ainsi des particules d'or colloïdal chargées négativement adsorbées à la surface d'aiguilles de goethite.

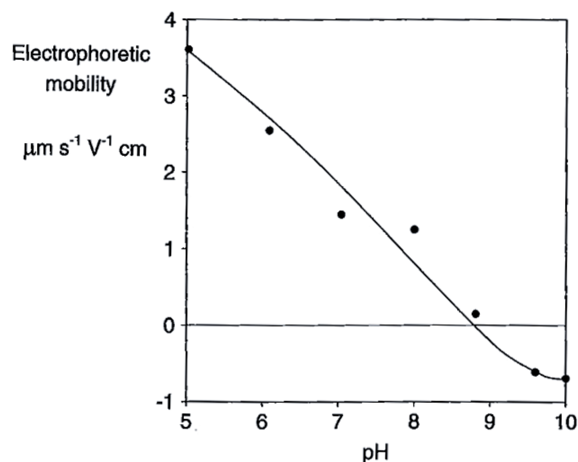


Fig. 109 – Mobilité électrophorétique de particules de goethite dans une solution de 0,01 M de $NaNO_3$. D'après S. Glasauer dans Cornell et Schwertmann (2003).

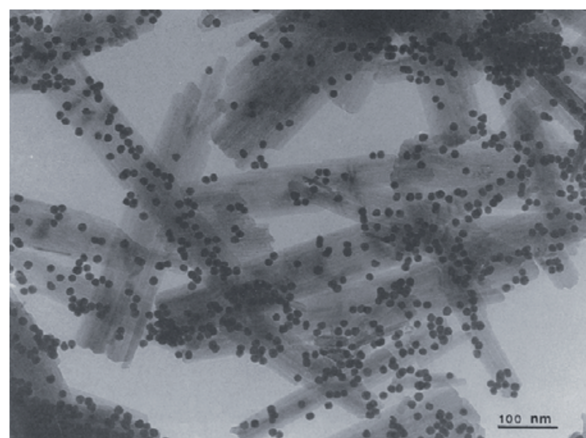


Fig. 110 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules de goethites (pH 5.6 - 0.025 M $NaNO_3$). D'après Enzweiler et Joekes (1992).



Fig. 111 – L'hématite est un oxyde de fer de couleur rouge vif, constituant de base de l'ocre rouge du Roussillon en association avec la kaolinite incolore. Photo : http://fr.wikipedia.org/wiki/Ocre.

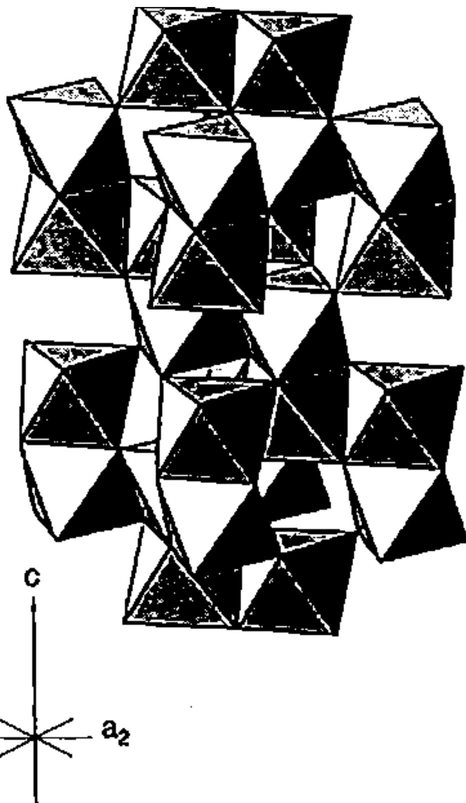


Fig. 114 – Chaque octaédre est relié par une face à un octaédre de la couche du dessus ou du dessous : cette configuration rare crée une forte répulsion entre les 2 atomes de fer. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Hématite

Structure cristallochimique

Du grec *haima* (= sang), en raison de sa couleur rouge vif (Fig. 111), l'hématite est constituée d'un empilement de plans d'oxygènes de type hexagonal compact (Cornell et Schwertmann, 2003). Entre ces plans, deux tiers des sites octaédriques sont remplis par des atomes de fer Fe^{3+} (Fig. 112). En représentation octaédrique, des anneaux de 6 octaèdres, au centre desquels se trouve un site vacant, forment des couches dioctaédriques (Fig. 113). Chaque octaèdre partage des arêtes avec 3 octaèdres voisins situés dans la même couche dioctaédrique et une face avec un octaèdre d'une couche voisine, situé dessus ou dessous (Fig. 114).

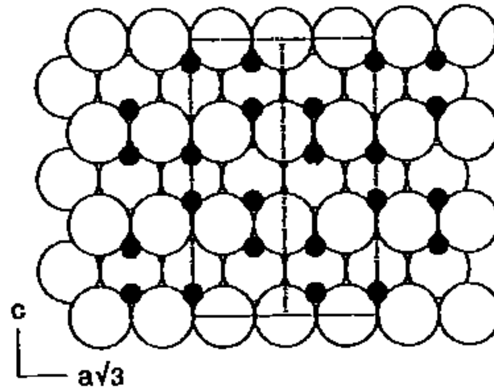


Fig. 112 – Structure atomique de la goethite. Empilement hexagonal compact d'anions oxygènes entre lesquels des atomes de fer Fe^{3+} remplissent 2/3 des sites octaédriques. Vue en coupe dans la direction (010). D'après Cornell et Schwertmann (2003).

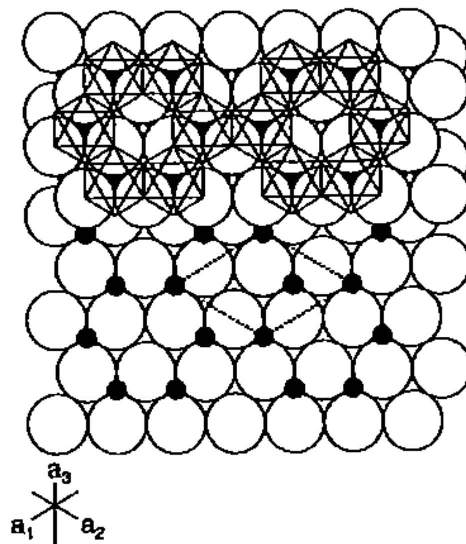


Fig. 113 – Projection selon le plan [001] de 2 plans différents d'oxygènes superposés formant une couche dioctaédrique. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Occurrence dans la nature

L'hématite, qui possède une stabilité thermodynamique similaire à celle de la goethite, est le deuxième oxyde de fer le plus fréquent dans les sols, mais, contrairement à la goethite, elle se limite essentiellement aux climats chauds tropicaux et subtropicaux (Cornell et Schwertmann, 2003) : elle est largement représentée dans les sols tropicaux classés sous la dénomination de ferralsols et d'acrisols, et couramment appelés latérites (Fig. 115). Elle se forme dans les horizons aérobies et peut se trouver aussi dans certains sols méditerranéens, appelés sols fersiallitiques ou sols rouges méditerranéens (Fig. 116). Généralement absente des régions froides et tempérées, elle est néanmoins présente dans des sols

développées à une époque plus ancienne sous un climat tropical chaud et humide : c'est par exemple le cas des ocres du Roussillon (Fig. 117). L'hématite est très rarement le seul oxyde dans un sol, mais est associée en plus ou moins grande proportion avec la goethite. Le ratio Hm/(Hm+Gt) varie entre 0 et 0,9. Les sols de ces régions sont souvent rouge vif, car la couleur rouge de l'hématite masque le jaune de la goethite. A l'échelle du globe, une ligne qui sépare les sols riches en goethite aux plus hautes latitudes de ceux riches en hématites aux basses latitudes peut être tracées sur les deux hémisphères. La position exacte de cette ligne n'est pas établie. Pour l'hémisphère Nord, elle passe par le sud de la Chine, le sud de l'Europe et le sud des Etats-Unis. A cette répartition géographique se surimpose une autre répartition climatique liée à l'altitude. A haute altitude, les sols sont dénués d'hématite, tandis que les sols riches en hématite prédominent à basse altitude. En résumé, la proportion de goethite s'accroît lorsque les températures baissent et que les précipitations augmentent. A une plus petite échelle, de telles transitions hematite/goethite s'observent pour un même « macroclimat » sur ce que l'on appelle des *toposéquences* (Fig. 117 et Fig. 118). Bien que le macroclimat favorise la formation d'hématites, des sols rouges situés sur un terrain sec en pente se transforme en sols jaunes en bas de dépressions plus humides. Ces toposéquences sont très courantes en climat tropical. A plus petite échelle encore, au sein d'un même profil, il est fréquent d'observer un sol jaune riche en goethite en surface qui devient rouge et riche en hématite en profondeur. A plus petite échelle encore, Tardy et Nahon (1985) et Trolard et Tardy (1987) ont prédit que les très petits pores, où l'activité de l'eau est réduite, favorise l'apparition d'hématite par rapport à la goethite. Toutes ces observations mettent en évidence le fait que les conditions de formation des oxydes à différentes profondeurs au sein du profil varient avec l'activité biologique, la présence de matière organique, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, l'hydrologie, etc.

Goethite	Macro	*Hematite*
Higher latitude	S	Lower latitude
Humid rain forest without dry periods	C	Savannah with dry periods
Lower parts of a toposequence	A	Upper parts of a toposequence
Topsoils	L	Subsoils
Low Fe (acid) rocks, soft limestones	E	High-Fe (basic) rocks, hard limestones
	Micro	

Fig. 117 – Occurrence de la goethite par rapport à l'hématite à différentes échelles produisant des conditions plus ou moins humides. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Il est généralement admis que la ferrihydrite (cf. p°146) est un précurseur nécessaire de l'hématite dans les conditions usuelles du sol. Les expériences de synthèse en laboratoire montrent que la formation d'hématite à partir de ferrihydrite est la seule possible à température ambiante et aux pH du sol. Ceci n'est toutefois pas confirmé par les analyses de sols qui montrent que l'hématite n'est généralement pas associée avec la ferrihydrite mais avec d'autres oxydes, essentiellement la goethite.

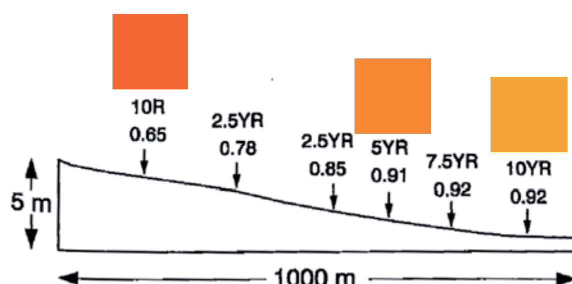


Fig. 118 – Couleurs des sols (notation de Munsell) et rapports goethite/(goethite+hematite) sur une toposéquence des Malawi. D'après Karim et Adams (1984).



Fig. 115 – Terre latéritique rouge utilisée par les femmes Kassena pour la réalisation de surfaces décorées à Tiebele, au Burkina-Faso.



Fig. 116 – Sol rouge méditerranéen sur roche calcaire, Espagne. Photo : Alain Ruellan.
www.inra.fr/internet/Hebergement/afes/Ressources/photos/sol204.php

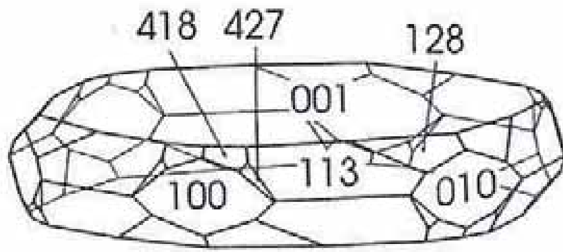


Fig. 119 – Le cristal d'hématite se présente généralement sous la forme de plaquettes. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

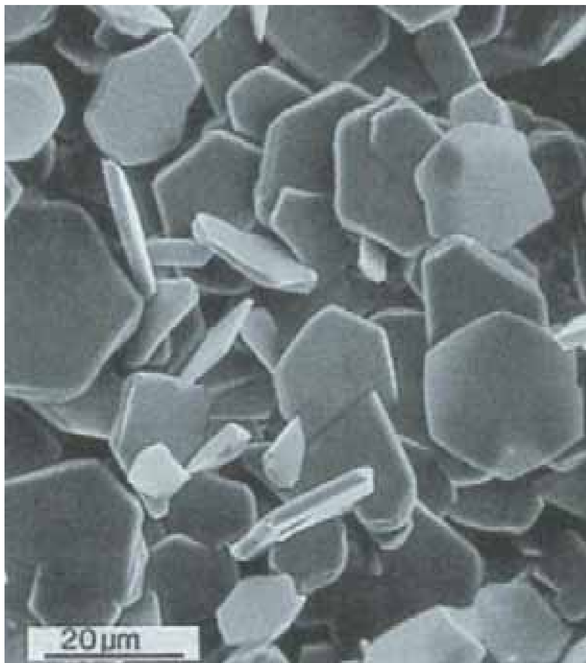


Fig. 120 – Grands cristaux d'hématites « micacées » (faisant penser à des plaquettes d'argiles) obtenus par synthèse hydrothermale (0,04 M $Fe(NO_3)_3$ en présence de 1.0 M d'acétate de sodium, 0.2 M de triethanolamine et 0.1 M de NaOH à 250°C. D'après Matijevic (1980).

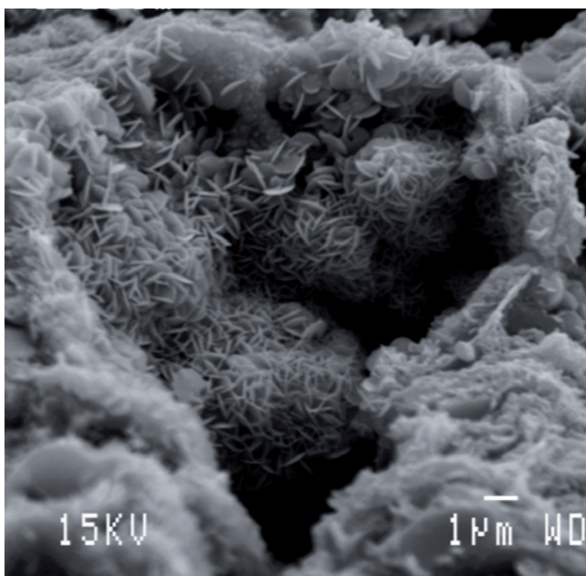


Fig. 121 – Coeur capitonné d'oxydes de fer lové dans sa matrice de kaolinite dans une cuirasse latéritique africaine (Kaya, Burkina Faso). Les hématites prennent la forme de roses des sables. D'après Dequincey et Liewig (2007).

Taille et morphologie des particules

Les cristaux d'hématite prennent généralement la forme de plaquettes dont l'épaisseur est variable et qui peuvent être hexagonales, rondes ou de contours irréguliers (Cornell et Schwertmann, 2003). Ces cristaux plats ont pour faces principales le plan [001] (Fig. 119) et sont parfois surnommées hématites micacées lorsqu'elles sont peu épaisses (Fig. 120), en raison de la similitude de forme avec les argiles plaquettaires. Des macles peuvent se former sur ce plan [001]. Les hématites agrégées prennent alors l'aspect de roses de sable, comme cela peut être observées dans la cuirasse latéritique de sols tropicaux (Fig. 121 et Fig. 122). La structure atomique de l'hématite impose un effet directionnel plus faible que dans le cas de la goethite, de sorte que la morphologie des particules peut facilement être modifiée. Une grande variété de formes cristallines a été synthétisée en laboratoire (Fig. 123), mais dans la plupart des cas les plans qui délimitent le cristal n'ont pas été identifiés. Les hématites de synthèse peuvent prendre la forme de plaquettes, de disques, de bâtonnets, d'aiguilles, de particules fusiformes, de sphères, d'ellipsoïdes, de doubles ellipsoïdes, de rhombohèdres, d'étoiles, de cubes et de cacahuètes (Fig. 123). En l'absence d'additifs, les plaquettes hexagonales et les rhomboèdres prédominent. Les morphologies variées de particules d'hématite résultent souvent de phénomènes temporaires d'adsorption de molécules complexantes sur certaines faces cristallines (Jolivet et al., 1994). Les travaux de Matijevic (Matijevic, 1980 ; Matijevic et Scheiner, 1978) illustrent remarquablement ces phénomènes. Il est en général difficile de prévoir et d'interpréter l'effet des conditions expérimentales (pH, température, concentration, nature de l'anion…) sur la morphologie des particules car les facteurs qui contrôlent la croissance privilégiée de certaines faces cristallines sont difficiles à appréhender. Les travaux de Matijevic montrent que l'anisotropie des cristaux est d'autant plus marquée que le pouvoir complexant de l'anion est important : pseudosphères en présence de Cl^-, étoiles en présence de ClO_4^-, ellipsoïdes en présence de NO_3^-, fuseaux très allongés en présence de $H_2PO_4^-$. Les faces les plus complexées doivent être les moins aptes à fixer la matière au cours de la croissance des particules et ce sont donc elles qui auront la plus grande extension. Partant d'une solution où le fer est en solution, à pH très acide par exemple, des particules solides peuvent être obtenues en augmentant le pH. La méthode la plus classique consiste à ajouter une base. Lors de l'addition d'une goutte de base dans la solution, un fort gradient de pH existe localement autour de la goutte car le temps de mélange et l'homogénéisation de la solution autour de la goutte est relativement lent par rapport à la vitesse d'échange de protons avec le complexe aquo $Fe[H_2O]_6$, responsable de la nucléation. Avant d'atteindre l'équilibre, une collection d'espèces possédant des réactivités propres est formée. La précipitation s'effectue de manière anarchique, aussi bien dans le temps que dans l'espace, et il en résulte la formation de particules de nature et de taille très disparates.

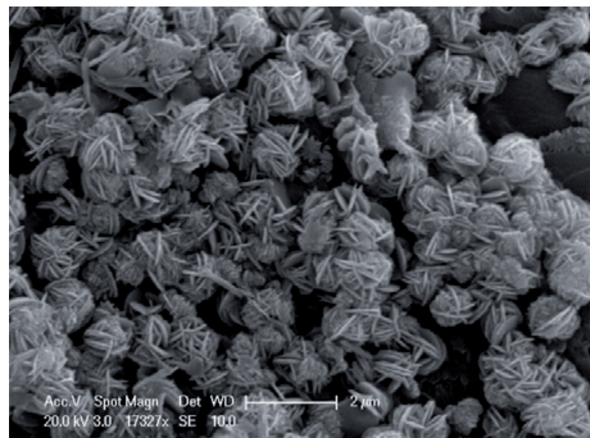


Fig. 122 – Hématites en forme de roses des sables dans une latérite (Cheras, Kuala Lumpur, Malaysia). Photo : www.minersoc.org/pages/gallery/claypix

Au lieu de modifier brutalement la composition chimique de la solution, il est préférable d'augmenter le pH de manière homogène. Ceci peut être réalisé en générant la base par chauffage au sein de la solution. Par exemple, avec l'élévation de la température, les molécules d'eau se dissocient et forment des bases : on parle de thermohydrolyse. Certaines molécules instables thermiquement, comme l'urée, peuvent aussi être utilisées. La vitesse de la thermohydrolyse peut être ajustée par la température, ce qui permet un meilleur contrôle de la nucléation. Les particules obtenues présentent une grande homogénéité de taille. La thermohydrolyse de solutions de chlorure ferrique forme initialement des particules d'akaganéites β-FeOOH. A concentration en fer comprise entre 2.10^{-2} et 4.10^{-2} mol l-1, elles se transforment lentement par dissolution-cristallisation en hématites sphériques ou ellipsoïdales. Les ions chlorures ne sont pas suffisamment complexants pour orienter la croissance de particules très anisotropes. La taille et la morphologie des particules d'hématite dépendent alors de la taille et de l'agrégation des particules initiales de β-FeOOH qui servent de support à la nucléation hétérogène. En présence de nitrates (solutions de $FeNO_3$), la thermohydrolyse conduit d'abord à de la goethite α-FeOOH qui induit ensuite la cristallisation du reste du fer en solution sous forme d'hématite. La morphologie ellipsoïdale de l'hématite obtenue résulte d'un effet « gabarit » dû à la goethite initialement formée, qui induit la nucléation hétérogène et la croissance de l'hématite sur un noyau allongé de goethite (Fig. 124). Un phénomène analogue est responsable de la formation d'hématite en double ellipsoïde observée sur la Fig. 123 : les particules initiales de β-FeOOH servent de support à la nucléation hétérogène d'hématite. En présence de phosphate, les particules d'hématites obtenues sont très allongées, en forme de fuseau. De faibles quantités de citrate induisent la formation de particules de morphologie contrôlée (cubique) par thermohydrolyse de solutions de chlorure ferrique.

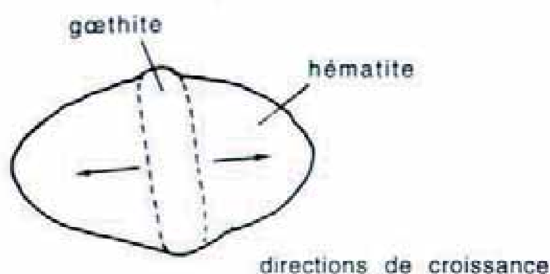


Fig. 124 – La forme ellipsoïdale résulte de la nucléation hétérogène et de la croissance de l'hématite sur un précurseur de type goethite. D'après Jolivet et al. (1994).

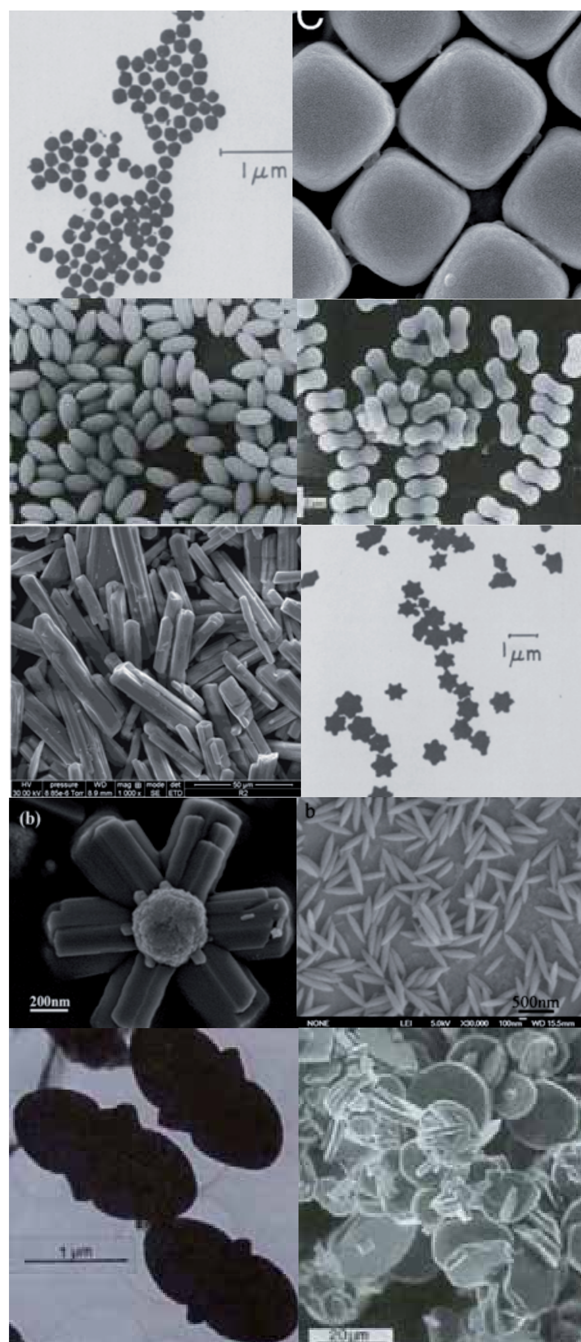


Fig. 123 – Grande diversité de morphologies de particules d'hématites synthétisées en laboratoire : (a) - pseudosphères (Matijevic et Scheiner, 1978), (b) – cubes (Sacanna et Pine, 2011), (c) – ellipsoïdes (Sugimoto et al., 1998), (d) - en forme de cacahuètes (Sugimoto et al., 1993), (e) – bâtonnets (Gupta et al., 2011), (f) – étoiles (Matijevic et Scheiner, 1978), (g) – étoile (Song et al., 2009), (h) – fusiforme (Xuan et al., 2007) , (i) – double ellipsoïdes (Bailey, 1993), (j) – Disques (Matijevic, 1980).

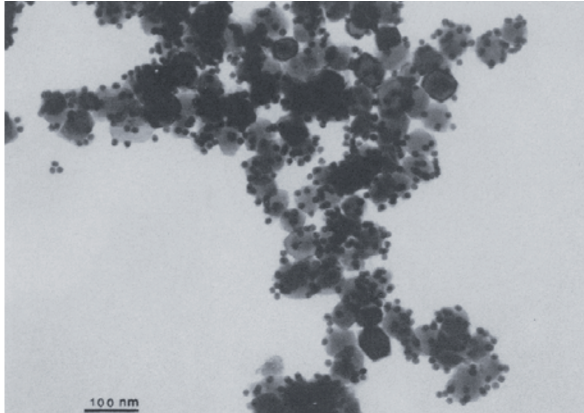


Fig. 125 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules d'hématites. pH 6.2 - 0.01 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

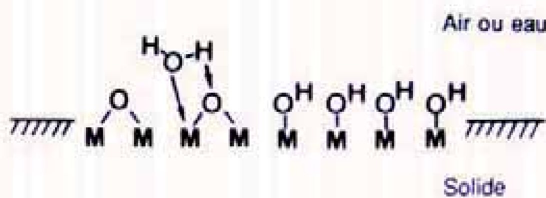


Fig. 126 – Couche d'hydroxyles à la surface de l'hématite résultant de la chimisorption de molécules d'eau. D'après Jolivet et al. (1994).

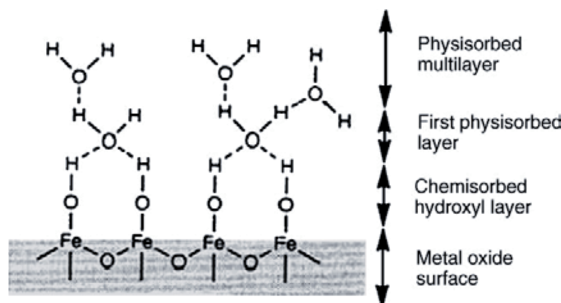


Fig. 127 – Tapis d'hydroxyles chimisorbés surmontés par les premières couches d'eau physisorbées constituant la couche compacte de Stern. D'après Tsui et al. (2007).

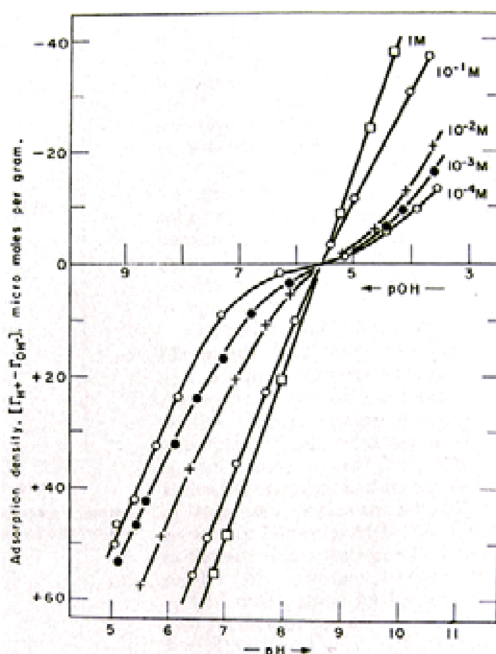


Fig. 128 – Premières courbes de titrage protométrique réalisées sur des oxydes d'hématites. D'après Parks et De Bruyn (1962).

Propriétés de surface

Comme tous les oxydes et oxyhydroxydes de fer, à l'exception des rouilles vertes, les particules d'hématites ne présentent pas de charges permanentes. Leur charge de surface est entièrement contrôlée par des réactions d'échanges de protons entre la solution et les groupes oxygénés de surface. Les particules présentent donc une charge variable avec le pH et la force ionique. Elles sont le plus souvent positivement chargées, de pH acide jusqu'à des pH légèrement basiques : la Fig. 125 montre ainsi l'adsorption de particules négativement chargées d'or colloïdal sur des cristaux d'hématites. L'or se fixe de manière relativement homogène sur les cristaux d'hématites, ce qui montre une certaine homogénéité de la charge des différentes faces cristallines. Leur réactivité de surface provient du fait que la structure atomique de la surface des particules d'hématite est différente de leur structure interne. Si le cœur des particules est constitué uniquement d'atomes de fer et d'oxygène, l'extérieur s'altère dans l'atmosphère ou en milieu aqueux, de sorte qu'une couche d'eau se fixe chimiquement (chimisorption) aux oxygènes de surface (Fig. 126). Cette surface est donc recouverte d'un tapis d'hydroxyles, comme dans le cas de la goethite et des autres oxyhydroxydes de fer. Ce tapis d'hydroxyles est appelé parfois couche d'eau chimisorbée, par opposition aux couches de molécules d'eau liées à ces hydroxyles par des liaisons hydrogènes, et appelées couches d'eau physisorbées (Fig. 127). Les particules d'hématite acquièrent leur charge par des réactions de protonation ou déprotonation des groupes hydroxyles de surface.

Comme pour toutes particules à charges variables, les deux questions centrales à résoudre pour comprendre les propriétés de surface de l'hématite sont :

1. à quel pH la charge des sites négatifs annule celle des sites positifs (Point de Charge Nulle ou Point isoélectrique) ?
2. quelle est la variation de la densité de charge en fonction de la force ionique lorsque l'on s'écarte du PCN vers des pH plus bas ou plus élevés ?

Parks et De Bruyn (1962) sont les premiers à avoir effectué la détermination expérimentale du PCN de particules d'hématites par titration potentiométrique (Fig. 128) : ils trouvent un PCN de 8,5. Au PCN, en l'absence de nuages de contre-ions, les particules s'agglomèrent sous l'effet des forces de Van der Waals. L'importance du PCN réside dans le fait qu'il joue un rôle central pour toutes les propriétés colloïdales des particules à charge variable. Lorsqu'elles sont en suspension, les particules floculent et sédimentent au PCN. En régime plus concentré, c'est au voisinage du PCN que le seuil d'écoulement et la viscosité apparente sont maximums. Lorsqu'elles se déplacent dans un champ électrique lors de mesures électrocinétiques, la vitesse des particules s'annule au PCN. Selon Parks et De Bruyn (1962), le PCN des hématites correspond aussi au minimum de solubilité des particules.

La simultanéité de ces phénomènes au voisinage du PCN est en partie illustrée par la Fig. 129 (Schudel et al., 1997), qui montrent que le PCN, déterminé par titration potentiométrique, le PIE, déterminé par électrophorèse et la vitesse maximum de floculation de particules d'hématites correspondent : en l'absence de phénomènes d'adsorptions spécifiques, les trois méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le PCN. D'autre part Eggleston et Jordan (1998) présentent une nouvelle approche pour déterminer le PCN par mesure directe des forces d'interactions entre deux particules d'hématites (faces cristallines [001]) en fonction du pH à l'aide d'un Microscope à Forces Atomiques (Fig. 130) : les forces sont attractives vers pH 8.

De manière générale, les Points de Charges Nulles de l'hématite relevés dans la littérature varient entre 7.0 et 9.5 : ces valeurs correspondent étroitement à celles relevées pour la goethite. Comme le montrent Penners et al. (1986) (Fig. 131), ces écarts dépendent de la préparation des échantillons : les valeurs les plus faibles sont obtenues avec des échantillons non purifiés, tandis que les échantillons purifiés donnent des PCN supérieurs à 9. Ainsi Parks

et De Bruyn (1962) (Fig. 128) et Yates (1975) (Fig. 132) trouvent un PCN voisin de 8.5, tandis que des études plus récentes incluant une meilleure préparation des échantillons indiquent des PCN compris entre 9 et 9.5. Les valeurs plus faibles des échantillons non purifiés sont sans doute liées à l'adsorption spécifique de cations dans la couche de Stern. De la même manière, si l'électrolyte utilisé lors de la titration potentiométrique contient un ion spécifiquement adsorbé, le point d'intersection des courbes de titration se déplace et ne correspond plus au PCN établi avec des électrolytes « indifférents » (non spécifiquement adsorbés). L'adsorption spécifique de cations déplace le point d'intersection vers le bas (Fig. 133), celle d'anions l'élève (Jolivet et al., 1994). Fokkink et al. (1989) montrent également que le PCN de l'hématite diminue lorsque la température augmente : 9.4 à 5°C, 8.6 à 20°C, 7.6 à 60°C (Fig. 134).

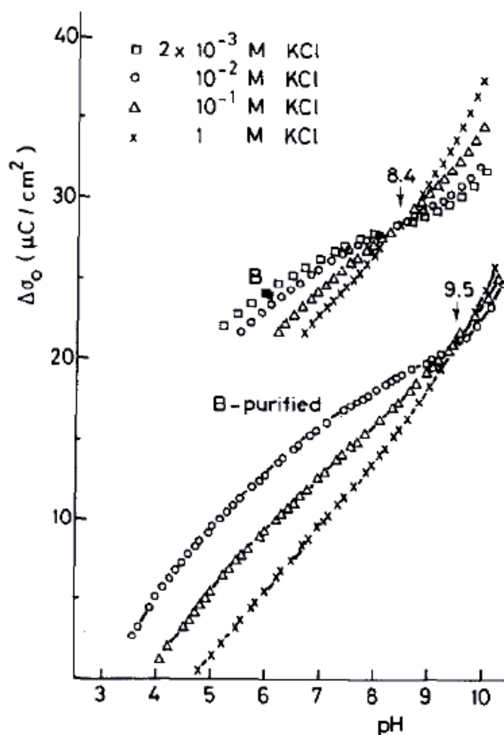


Fig. 131 – Les courbes de titrage protométriques de particules d'hématites se coupent à pH 9.5 lorsqu'elles ont été préalablement purifiées, et, sinon, à pH 8.4. D'après Penners et al. (1986).

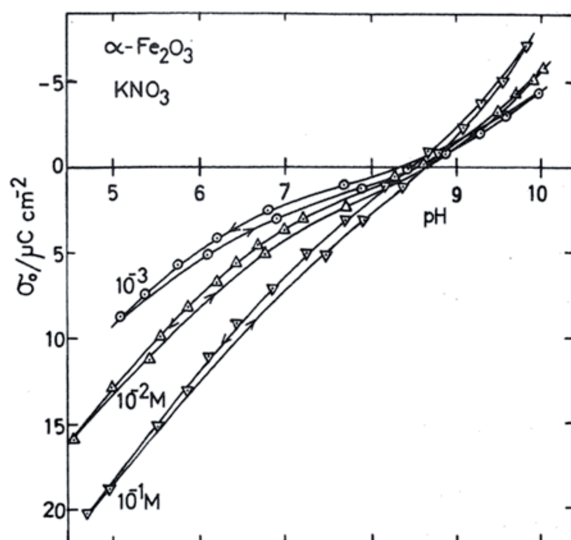


Fig. 132 – Courbes de titrages protométriques de particules d'hématites. D'après Yates (1975).

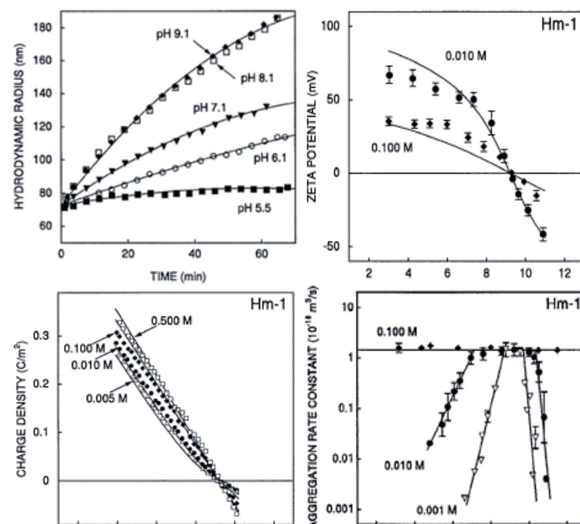


Fig. 129 – Au voisinage du PCN de l'hématite (vers pH 9), la vitesse de formation des agrégats est la plus grande (en haut à gauche et en bas à droite), la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta sont nuls (en haut à droite), la charge de surface est nulle (en bas à gauche). D'après Schudel et al. (1997).

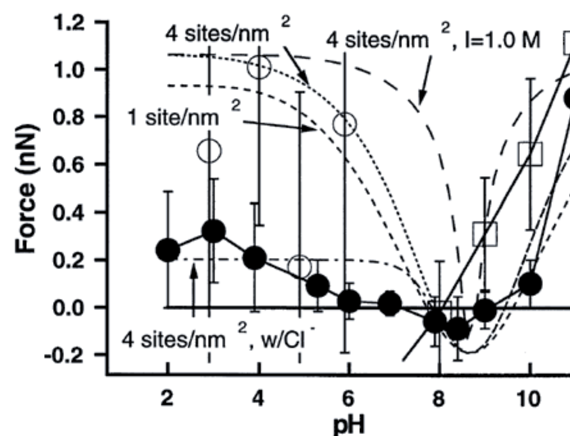


Fig. 130 – Au voisinage du PCN, les forces d'interactions mesurées par AFM entre deux surfaces [001] d'hématites deviennent attractives, entre pH 8 et pH 9. D'après Eggleston et Jordan (1998).

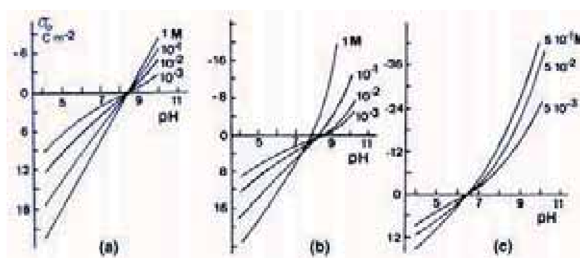


Fig. 133 – Déplacement du PCN de l'hématite en fonction de la nature de l'électrolyte : (a) KCl, (b) LiCl, (c) $Ca(NO_3)_2$. Plus le cation pénètre dans la couche de Stern, plus le PCN est bas. D'après Breeuwsma et Lyklema (1971).

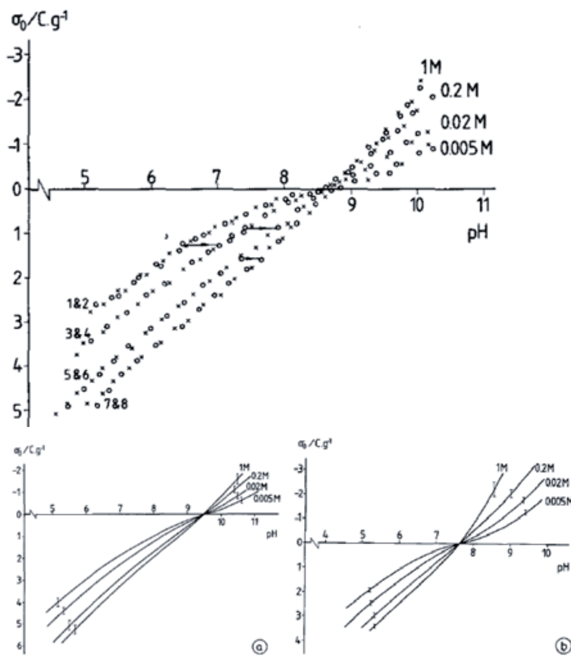


Fig. 134 – **Déplacement du PCN de l'hématite en fonction de la température. En haut : 8.6 à 20°C. En bas à gauche : 9.4 à 5°C. En bas à droite : 7.6 à 60°C. D'après** Fokkink et al. (1989).

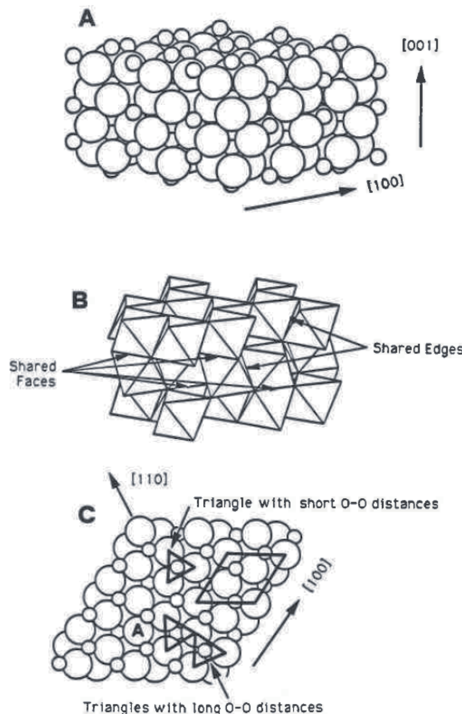


Fig. 136 – A : **Structure cristalline de l'hématite.** B : **Représentation octaédrique mettant en évidence les octaèdres liés deux à deux par les faces, ce qui entraîne une répulsion mutuelle des atomes de fer et une déformation des octaèdres.** C : **Vue de dessus de la face [001] : en raison de la déformation des octaèdres, les distances entre oxygènes varient, de sorte que deux larges triangles d'oxygènes de 3.035 A de côté alternent avec de plus petits triangles de 2.669 A de côté. D'après** Eggleston et Hochella (1992).

L'analyse des faces cristallines de l'hématite montre l'existence de 3 groupes de surfaces mono-, di- et tri-coordinés, comme dans le cas de la goethite (Fig. 99). Le processus par lequel la particule acquière sa charge de surface peut être décrit par les mêmes réactions d'adsorption ou désorption de protons :

- Pour les groupes monocoordinés :
  $FeOH^{-1/2} + H^{+} \rightarrow FeOH_2^{+1/2}$ $K_{1,2}$ (2)
- Pour les groupes dicoordinés :
  $Fe_2O^{-1} + H^{+} \rightarrow Fe_2OH^{0}$ $K_{2,1}$ (3)
  $Fe_2OH^{0} + H^{+} \rightarrow Fe_2OH_2^{+1}$ $K_{2,2}$ (4)
- Pour les groupes tricoordinés :
  $Fe_3O^{-1/2} + H^{+} \rightarrow Fe_3OH^{+1/2}$ $K_{3,1}$ (5)

Barron et Torrent (1996) ont calculé la densité de ces groupes pour différentes faces de l'hématite : [100], [110], [012], [104], [018], [113] et [001] (Fig. 135). En raison de la grande diversité de formes des particules d'hématite, la morphologie cristalline est moins bien connue que celle de la goethite. En considérant la forme de plaquette qui semble la plus courante, les grandes faces [001] apparaissent comme les plans cristallins principaux. Sur ces faces, tous les groupes hydroxyles de surface sont doublement coordinés : la charge de surface est alors déterminée par les réactions (3) et (4). L'approche multisite de Hiemstra et al. (1989a) indique que ces groupes doublement coordinés sont non chargés (Fe_2OH^0) sur toute la gamme de pH, comme cela a été discuté précédemment pour le cas de la goethite (log $K_{2,1}$ = 13.7 et log $K_{2,2}$ = -0.1). Les faces [001], et plus généralement les particules planes d'hématites, devraient donc être relativement inerte. Ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux obtenus par titration potentiométrique. En particulier, l'expérience de Eggleston et Jordan (1998) (Fig. 130) de mesure directe des interactions entre deux faces [001] montre clairement que les forces sont répulsives à pH acide et neutre ainsi qu'à pH basique alors qu'elles sont attractives vers pH 8 : ces faces sont donc réactives. Afin de comprendre la réactivité de ces faces, Eggleston et ses collaborateurs (Eggleston et Hochella, 1992, Eggleston, 1999 ; Eggleston et al., 2003) ont étudié les faces [001] des particules d'hématite à l'aide d'un microscope à effet tunnel [19]. Ils concluent que la face [001] présente de nombreuses imperfections menant à une composition de groupes de surface différente de celle d'une face [001] idéale. Ces défauts sont liés à la structure cristallochimique de l'hématite, caractérisée par la présence d'octaèdres liés deux à deux par une face (Fig. 136B). Cette configuration engendre de fortes répulsions entre les deux atomes de fer qui se positionnent le plus loin possible de la face partagée. Ceci aboutit à une distorsion du réseau. Les trois atomes d'oxygènes de la face octaédrique partagée sont plus proches que dans le cas d'un octaèdre parfait, tandis que les trois autres sont au contraire plus éloignés. Ainsi dans le plan [001], deux larges triangles d'oxygènes de 3.035 A de côté alternent avec de plus petits triangles de 2.669 A de côté (Fig. 136C). La longueur de la liaison Fe-O est de 2.116 A pour la face octaédrique partagée et de 1.945 A pour l'autre face (Fig. 137). Ceci peut être comparé à la distance Fe-O de 2.06 A de la maghemite, qui possède une géométrie octaédrique presque parfaite. Si l'on considère le cas de la fracture du cristal selon le plan [001], seules les liaisons les plus longues sont rompues. La face obtenue n'est pas idéalement plane puisque les atomes de fer liés à la face octaédrique non partagée restent « derrière » le plan de fracture. Ceci expliquerait les défauts de la face [001] à l'origine de sa réactivité. Sur la base de ces travaux, Venema et al. (1998) partent de l'hypothèse que certains atomes de fer proches de la face [001] sont absents, ce qui expliquerait la présence de sites monocoordinés réactifs. Ils utilisent une approche multisite affinée par rapport à celle de Hiemstra et al. (1989a), en utilisant la valence de liaison actuelle de Brown (à la place de la valence formelle de Pauling). Ils identifient ainsi 3 groupes de surface sur le plan [001] (Fig. 138) :

1. les sites monocoordinés à liaisons courtes Fe_1O_s
2. les sites monocoordinés à liaisons longues Fe_1O_l
3. les sites dicoordinés Fe_2O_{1s}

[19] Un palpeur (une pointe) suit la surface de l'objet à l'échelle atomique. La pointe « scanne » la surface à représenter.

Face	Singly coordinated (groups nm^{-2})	Doubly coordinated (groups nm^{-2})	Triply coordinated (groups nm^{-2})
		Hematite	
{100}	5.8	2.9	—
{110}	5.0	5.0	5.0
{012}	7.3	—	7.3
{104}	5.3	5.3	5.3
{018}	—	6.3	3.2
{113}	4.1	4.1	8.3
{001}	—	13.7	—

Fig. 135 – Densité de groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces cristallines les plus courantes de l'hématite. D'après Barron et Torrent (1996).

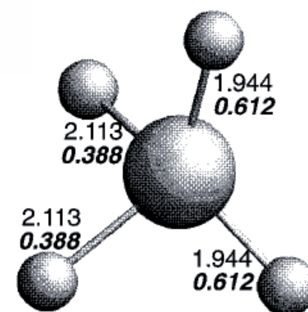


Fig. 137 – En raison de la distorsion du réseau, chaque oxygène est entouré de 4 atomes de fer dont 2 sont plus éloignés (2.113 A) que les 2 autres (1.944 A). D'après Venema et al. (1998).

Les constantes d'acidité pour les réactions de première protonation et deuxième protonation sont données dans la Fig. 138. Elles montrent que les sites dicoordinés sont peu réactifs ($\log K_{H1}$ = 11.9 et $\log K_{H2}$ = 0.0) et qu'ils restent sous la forme neutre $Fe_2O_{1s}H^0$ sur une large gamme de pH. Les sites monocoordinés à liaisons longues sont majoritairement sous la forme positive $FeOH_2^{+1/2}$ en dessous de pH 12.1, tandis que ceux à liaisons courtes sont majoritairement sous la forme positive $FeOH_2^{+1/2}$ en dessous de pH 7.7. Venema et al. (1998) déterminent également la réactivité des sites de surfaces des faces [110] et [120]. La distribution des sites de surfaces de ces deux faces est similaire : groupes mono-, di- et tricoordinés selon un ratio 1/1/1. Tous les groupes monocoordinés possèdent une liaison courte et tous les groupes tricoordinés possèdent deux liaisons longues et une liaison courte. Deux types de groupes dicoordinés existent : les premiers possèdent deux liaisons courtes et les deuxièmes deux liaisons longues. Les constantes d'acidité de ces 4 groupes sont données dans la Fig. 138. Ils concluent que le PCN de la face [110] (et donc de la face [120]) est égal à 8. D'autre part leur valeur expérimentale du PCN déterminé par titration potentiométrique est de 9.4. Pour « coller » avec ces résultats expérimentaux, il faudrait que le PCN de la face [001] soit supérieur, autrement dit que la densité de sites monocoordinés à liaisons longues ($\log K_{H2}$ = 12.1) soit important. En fixant 5 sites monocoordinés par nm^2 dont 80% à liaisons longues pour la face [001], pour un cristal composé de 50% par la face [001] et 50% de la face [110], Venema et al. (1998) obtiennent des valeurs théoriques de la charge de surface en accord raisonnable avec leurs courbes expérimentales.

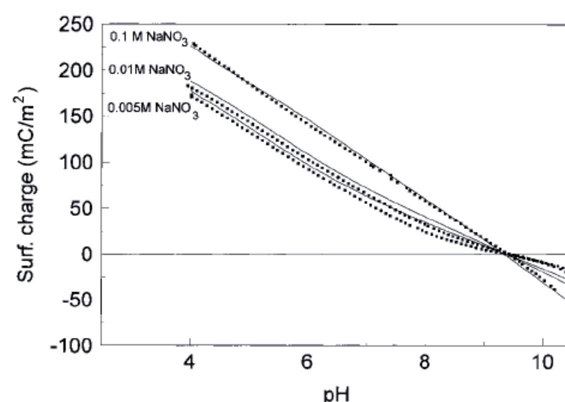


Fig. 139 – Variation de la charge de surface de particules d'hématites en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC (lignes). D'après Venema et al. (1998).

Fig. 138 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces [001] et [110]. D'après Venema et al. (1998)

Type of group	N_s (sites/nm^2)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ / $\log K_{H2}$
			Hematite 001 face			
Fe_1O_l	4[1]	2.113	0.388	0	2	24.0
				1	1	12.1
Fe_1O_s	1[1]	1.944	0.612	0	2	19.6
				1	1	7.7
Fe_2O_{ls}	8.7	2.113 1.944	0.388 0.612	0	2	11.9
				1	1	0.0

Type of group	N_s (sites/nm^2)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ / $\log K_{H2}$
			Hematite 110 face			
Fe_1O_s	5	1.944	0.612	0	2	19.6
				1	1	7.7
Fe_2O_{ll}	1.7	2.113 2.113	0.388 0.388	0	2	7.4
				1	1	−4.4
Fe_2O_{ss}	3.3	1.944 1.944	0.612 0.612	0	2	16.3
				1	1	4.4
Fe_3O_{lls}	5	2.113 2.113 1.944	0.388 0.388 0.612	0	1	8.2

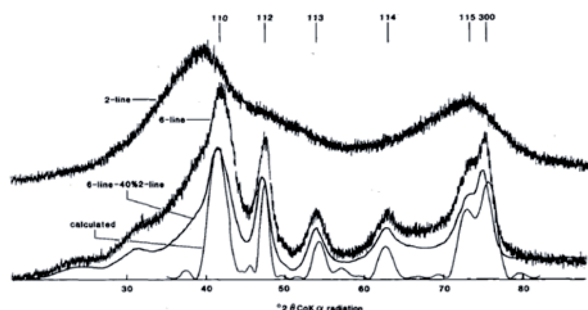


Fig. 140 – **Diffraction X obtenues pour un échantillon de 2-line ferrihydrite et de 6-line ferrihydrite. D'après Eggleton et Fitzpatrick (1988).**

Ferrihydrite

Structure cristallochimique

La ferrihydrite (Jambor et Dutrizac, 1998) a été reconnue comme un minéral par l'association minéralogique internationale en 1975. Toutefois, sa structure et sa formule chimique ne sont pas encore clairement élucidées (Michel et al., 2007). Certains échantillons ne possèdent qu'une structure partiellement ordonnée et il existe des incertitudes sur le nom à donner à de tels matériaux. La ferrihydrite est généralement classée en deux catégories selon le nombre de raies de diffraction X de l'échantillon analysé (Fig. 140) : on parle de « 2-line ferrihydrite » pour les matériaux présentant une faible cristallinité et de « 6-line ferrihydrite » pour les échantillons mieux cristallisés. Les difficultés pour élucider la structure cristalline de la ferrihydrite sont liées à sa très petite taille et à sa faible cristallinité : avant qu'elle soit identifiée comme un minéral à part entière, elle était appelée de manière générique « hydroxyde de fer amorphe » ou « hydroxyde ferrique colloïdal ». Aujourd'hui, un consensus général existe sur le fait que le fer Fe^{3+} se trouve en coordination octaédrique, et il est aussi proposé que la coordination octaédrique ne représente que le cœur des particules, tandis qu'en surface le fer est en coordination tétraédrique. Ces sites de surfaces de « coordination incomplète » sont très réactifs et sensibles à l'adsorption d'espèces étrangères et expliquent, avec la grande surface spécifique des particules, la grande capacité d'adsorption de la ferrihydrite. La structure octaédrique de cœur se rapproche plus des minéraux de type FeOOH, comme la goethite et l'akaganéite, que de l'hématite. De récentes modélisations des propriétés de surface basées sur la structure cristalline de la goethite, en très bon accord avec les valeurs expérimentales, semblent confirmer que la ferrihydrite possède une structure de type goethite. La ferrihydrite naturelle contient généralement jusqu'à 9% de silicium, dont le rôle et la position font l'objet de recherches actives. Une question importante est de déterminer si cette silice se trouve au cœur des particules ou adsorbée en surface.

Occurrence dans la nature

Reconnaissable à sa couleur brun-rouge, la ferrihydrite se forme dans les sols par oxydation rapide de fer Fe^{2+} en solution (Fig. 131). En raison de sa très grande surface spécifique et de sa capacité d'adsorption, comparable aux allophanes (cf. p.158), la ferrihydrite influence profondément les propriétés du sol, même lorsqu'elle est présente en faible quantité. La ferrihydrite est souvent associée à la goethite, tandis qu'une association avec l'hématite, bien que possible d'après les expériences de synthèse, n'a pas été observée dans les sols (Cornell et Schwertmann, 2003).

Elle est présente dans trois grandes catégories de sols (Childs, 1992) :

1. les sols jeunes subissant une altération rapide (une altération prolongée conduit à la formation de goethite ou d'hématite, mieux cristallisés)
2. les sols contenant des silicates solubles ou des molécules organiques[20] qui inhibent la formation d'oxydes de fer mieux cristallisés, stabilisant ainsi la ferrihydrite sur de plus grandes échelles de temps
3. les sols hydromorphes sujets à des phénomènes périodiques de réduction et d'oxydation, auxquels sont liés des mécanismes de dissolution et reprécipitation sur de courtes échelles de temps.



Fig. 130 – **Dans les sols humides, appelés gleysols, se trouve souvent un horizon alternativement réduit et oxydé, appelé pseudogley, au niveau du battement de la nappe. Le fer est alternativement réduit, solubilisé, oxydé et reprécipité, ce qui conduit à des horizons bicolores où coexistent le fer ferreux (gris-bleu) et le fer ferrique (orange ou rouge). Dans ces pseudogleys, les phénomènes d'oxydation rapide du fer II peuvent aboutir à la formation de ferrihydrite. D'après Ruellan et Dosso (1993).**

Sols jeunes et volcaniques

Childs (1992) a identifié la ferrihydrite dans les jeunes sols développés sur roches volcaniques de type andosols (cf. halloysite p.126), qui sont à la fois jeunes et riches en silicates solubles et en matière organique. Sur une séquence de sols de différents âges

[20] De faible teneur en matière organique favorise la goethite et l'hématite. Si la teneur en matière organique est suffisante, la goethite se forme si l'approvisionnement en fer est bas, tandis que la ferrihydrite se forme si la quantité de fer est plus importante. Avec de trop grandes quantités de matière organique, tout le Fer est organiquement complexé et aucun oxyde ne se forme.

(entre 500 et 5000 ans) développés sur des coulées de lave aux Açores, des ratios Feo/Fed décroissants (0.86, 0.62, 0.51 et 0.25) correspondent à une disparition progressive de la ferrihydrite au profit de la goethite et de l'hématite au fur et à mesure que le sol vieillit (Cornell et Schwertmann, 2003). Dans une série d'andosols formés sur basalte à Hawaï, la teneur en ferrihydrite augmente avec les précipitations moyennes annuelles. Il a été suggéré que la formation de ferrihydrite est favorisée par la vitesse élevée de libération de silice de la roche.

Gleysols

Les sols saturés d'eau de type gleysol (cf. p°155) sont un autre environnement, alternativement réducteur et oxydé au niveau du battement de la nappe, où se forme un horizon appelé pseudogley (Fig. 130) favorable à la formation de ferrihydrite.

Podzols

Les podzols (Fig. 132) sont un autre groupe de sols où la ferrihydrite est identifiée (Legros, 2007). La podzolisation est un processus au cours duquel des oxydes de fer sont dissous par des substances humiques chélatantes. Le fer migrent alors plus bas dans le profil et reprécipitent pour former parfois un horizon B cimenté, appelé Ortstein, enrichi en fer, mais aussi en carbone, en aluminium et en silicium. Dans ces horizons, la ferrihydrite coexiste avec des complexes de fer et de matière organique. De grandes teneurs en fer (200-300 g/kg) se trouvent dans certains podzols et forment un horizon peu épais et induré (placic horizon) avec des ratios Fe_o/Fe_d (voir ci-dessous) compris entre 0.4 et 0.9, indiquant que la ferrihydrite est associée avec des oxydes de fer mieux cristallisés comme la goethite et la lépidocrocite.

Fer de tourbière[21]

De grandes quantités d'oxydes accumulés durant l'Holocène sous la forme de « fer de tourbières » à la frontière entre les horizons profonds réduits de manière permanente et les horizons oxydés de surface où la nappe fluctue de manière saisonnière (Cornell et Schwertmann, 2003). L'oxydation rapide de cations Fe^{2+} à proximité de la surface et en présence de matière organique et de silice dissoute, conditions qui inhibent la cristallisation, aboutit à la ferrihydrite au lieu de la goethite, bien que l'association des deux minéraux soit souvent observée.

L'oxalate d'ammonium ne dissout que les oxydes de fer mal cristallisés, dont la teneur est notée Fe_o. Des analyses minéralogiques (DRX, spectroscopie Mössbauer) ont montré que Fe_o correspond approximativement à la teneur en ferrihydrite. Le procédé de Mehra et Jackson (1960) permet de déterminer la teneur totale en oxydes de fer (Fe_d) d'un échantillon de sol : le trio dithionite, citrate, carbonate dissout tous les oxydes de fer. Ainsi un paramètre couramment utilisé est le ratio Fe_o/Fe_d, qui varie de 0 à 1 dans les sols (Cornell et Schwertmann, 2003) : une baisse du rapport Fe_o/Fe_d reflète la transformation de la ferrihydrite en oxydes mieux cristallisés. En général, au sein d'un profil, les plus hauts ratios s'observent dans l'horizon de surface, ce qui reflète l'aptitude de la matière organique à inhiber la cristallisation des oxydes de fer. Plus en profondeur, dans l'horizon minéral, le ratio Fe_o/Fe_d varie énormément. Les sols humides des régions tempérées présentent un ratio Fe_o/Fe_d compris entre 0.2 et 0.4, reflétant l'association de goethite et de ferrihydrite, tandis que des ratios inférieurs à 0.1 prédominent dans les sols tropicaux plus anciens, qui ne contiennent que de la goethite et de l'hématite mieux cristallisées. Les sols hydromorphes, avec une dynamique des phénomènes redox plus importante, ont un ratio Fe_o/Fe_d compris entre 0.4 et 0.6, tandis que des ratios encore plus élevés (0.8 – 1.0) sont fréquemment observés dans l'horizon B des podzols où les oxydes de fer (essentiellement la ferrihydrite) se forment dans un climat froid et humide et dans des conditions acides en présence de grandes quantités de matière organique. Le ratio Fe_o/Fe_d permet aussi de caractériser la maturité d'un sol dans une chronoséquence.



Fig. 131 – Les sources ferrifères riches en fer Fe^{2+} sont une belle illustration du mécanisme de formation de la ferrihydrite dans la nature. Au contact de l'atmosphère, le fer Fe^{2+} est rapidement oxydé et précipite sous forme de dépôts rouge-brun. Photo http://en.wikipedia.org/wiki/Bog_iron.



Fig. 132 – Les podzols, du russe pod « en-dessous » et zola « cendre », présentent, juste au-dessous de la surface un horizon blanchi et appauvri en argile qui ressemble à de la cendre. Par ses horizons contrastés et de couleurs vives, il est l'un des sols les plus spectaculaire de la nature. Photo : www.fcnym.unlp.edu.ar/catedras/micromorfologia_de_suelos/spodosoles.html

[21] En anglais : *bog iron*

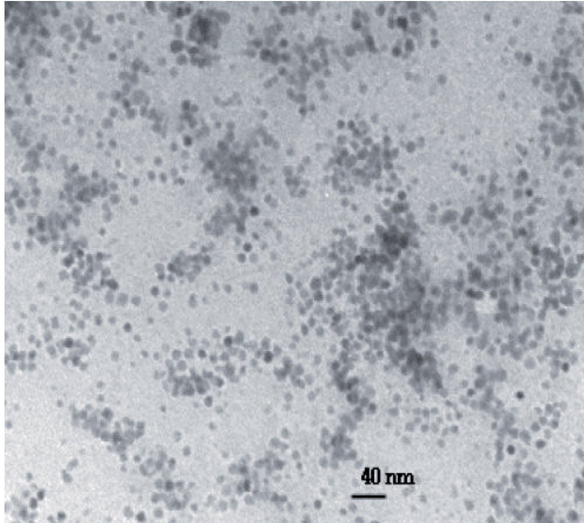


Fig. 133 – **La ferrihydrite se présente sous la forme de sphères de quelques nanomètres de diamètre. Photo : http://astro.ocis.temple.edu/~dstrongi/ferriti2.jpg.**

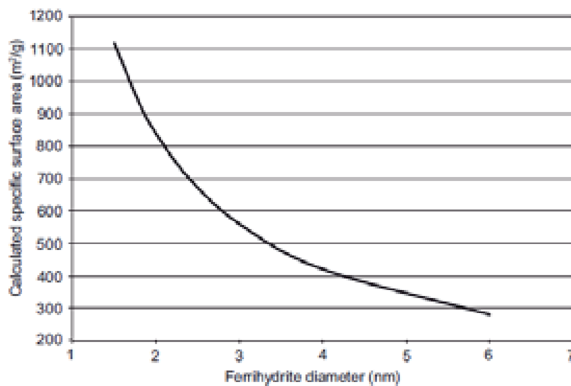


Fig. 134 – **Relation entre la taille des particules et la surface spécifique pour la ferrihydrite, calculée en supposant une forme sphérique et une densité fixe de 3.57 g/cm³. D'après** Villalobos et Antelo (2011).

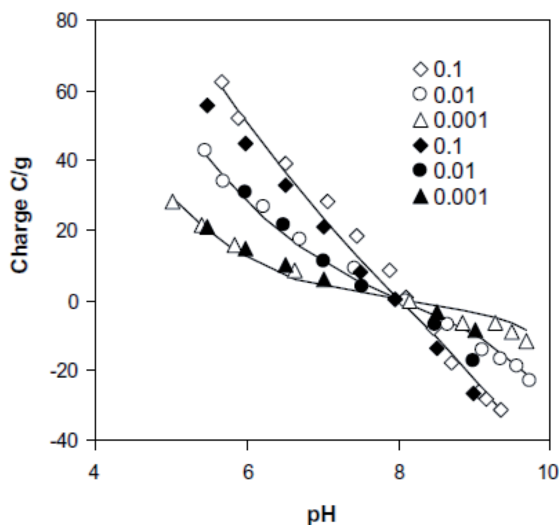


Fig. 137 – **Charge de surface de la ferrihydrite déterminée par l'approche MUSIC en se basant sur l'hypothèse d'une structure cristalline de type goethite. Les points représentent les valeurs expérimentales de** Davis (1977) et Hsi et Langmuir (1985). **D'après** Hiemstra et Van Riemsdijk (2009).

Taille et morphologie des particules

La ferrihydrite, ainsi que d'autres particules cristallines de tailles nanométriques comme l'imogolite et les allophanes, a d'abord été considérée comme une substance amorphe avant qu'un ordre local à très courte distance soit mis en évidence. Elle se présente dans les sols sous la forme de particules nanométriques sphériques (Fig. 133) d'un diamètre compris entre 1,5 et 5 nm environ, et qui ne peuvent dépasser 6 nm (Villalobos et Antelo, 2011) : au-delà de cette taille elle se transforme en oxyde mieux cristallisé de type goethite. Ce sont les particules minérales les plus petites rencontrées dans les sols. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission haute résolution révèlent une structure ordonnée à l'échelle atomique pour les 6-line ferryhdrites (Fig. 135). La ferrihydrite possède une surface spécifique élevée, comprise entre 200 et 350 m²/g lorsqu'elle est mesurée par analyse BET à l'azote, bien que Dzombak et Morel (1990) reportent des valeurs pouvant aller jusqu'à 720 m²/g obtenues avec d'autres techniques et adsorbants. Villalobos et Antelo (211) nt calculé la surface spécifique théorique en fonction du diamètre des particules (Fig. 134). La surface spécifique augmente fortement lorsque le diamètre diminue, de l'ordre de 300 m²/g pour les particules les plus grosses de 5-6 nm de diamètre à plus de 1100 m²/g pour les plus petites de 1.5 nm de diamètre. En séchant, les particules forment des agrégats qui exposent une surface plus faible, ce qui explique les faibles valeurs mesurées par BET à l'azote. Si les particules sont sphériques et si l'épaisseur de la couche de surface est de 2A, ce qui correspond à peu près à la longueur d'une liaison Fe(III)-O, les atomes de surface constituent une part importante du volume des particules : 19% du volume total pour une sphère de 3 nm de diamètre, 35% pour une sphère de 1.5 nm.

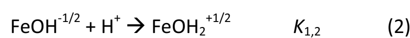
Propriétés de surface

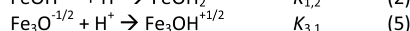
Comme pour la goethite et l'hématite, la charge variable de surface de la ferrihydrite est entièrement contrôlée par des réactions d'échanges de protons entre la solution et les groupes oxygénés de surface. Selon Villalobos et Antelo (2011), l'agrégation des nanoparticules de ferrihydrite en suspension (au-delà de pH 5) n'altère pas la réactivité des sites de surface : la structure agrégée en suspension reste suffisamment ouverte pour permettre ces réactions d'échange de protons entre la surface et la solution. De nombreuses études ont été consacrées à la détermination de la charge variable avec le pH de la ferrihydrite (Fig. 136). Il en ressort un PCN compris entre 7.9 et 8.2, avec une moyenne de 8.0. Ces résultats ont été obtenus avec des échantillons fraîchement précipités, autrement dit avec des ferrihydrites de très petites tailles. De plus récentes études, réalisées avec des échantillons parfaitement nettoyés et dont les carbonates ont été vigoureusement exclus, indiquent des PCN plus élevés (8.6 – 8.7).



Fig. 135 – **Image MET Haute Résolution de 6-line ferrihydrite mettant en évidence sa nature cristalline. D'après** Janney et al. (2000).

Bien que la structure de la ferrihydrite fasse encore l'objet de controverses, Hiemstra et Van Riemsdijk (2009) modélisent avec succès, à l'aide d'une approche multisite (MUSIC, Hiemstra et al. 1989a), les variations de charge avec le pH en se basant sur une structure de type goethite. Dans ce cas, les nanoparticules sphériques de ferrihydrite présentent des double-chaînes d'octaèdres beaucoup plus courtes que dans un cristal allongé de goethite. Pour une particule de 1.5 à 3 nm de diamètre, le nombre maximum d'octaèdres est respectivement compris entre 5 et 10 seulement : les contributions des plans 210 et 010 de terminaison (petits côtés du cristal de goethite) sont plus importantes tandis que celles des plans 001 et 101 (parallèles à la longueur du cristal de goethite) sont plus faibles que dans le cas d'une particule en forme d'aiguille ou de bâtonnet de goethite. Comme dans le cas de la goethite, la charge de la ferrihydrite est déterminée par les réactions :


$FeOH^{-1/2} + H^+ \rightarrow FeOH_2^{+1/2}$ $\quad K_{1,2} \quad$ (2)


$Fe_3O^{-1/2} + H^+ \rightarrow Fe_3OH^{+1/2}$ $\quad K_{3,1} \quad$ (5)

Les sites dicoordinés sont inertes et neutres sur une gamme étendue de pH, comme cela a été discuté pour la goethite et l'hématite. La fig X montre la corrélation entre la modélisation de Hiemstra et Van Riemsdijk 2009 et les résultats expérimentaux de Davis (1977) et Hsi et Langmuir (1985), avec un PCN de 8.

Selon Villalobos et Antelo (2011), le PCN de la ferrihydrite est de 8.8 et les plus faibles valeurs sont dues à la présence de carbonate. Les valeurs expérimentales de la charge de la ferrihydrite obtenues par titration sont généralement données par unité de masse, la surface spécifique des particules étant difficile à déterminer. Villalobos et Antelo (2011) montrent que différentes courbes expérimentales peuvent être confondues lorsque la charge est exprimée en C/m² et que les courbes sont décalées vers un PCN de 8.8 : il est donc possible d'estimer une surface spécifique inconnue par simple titrage potentiométrique.

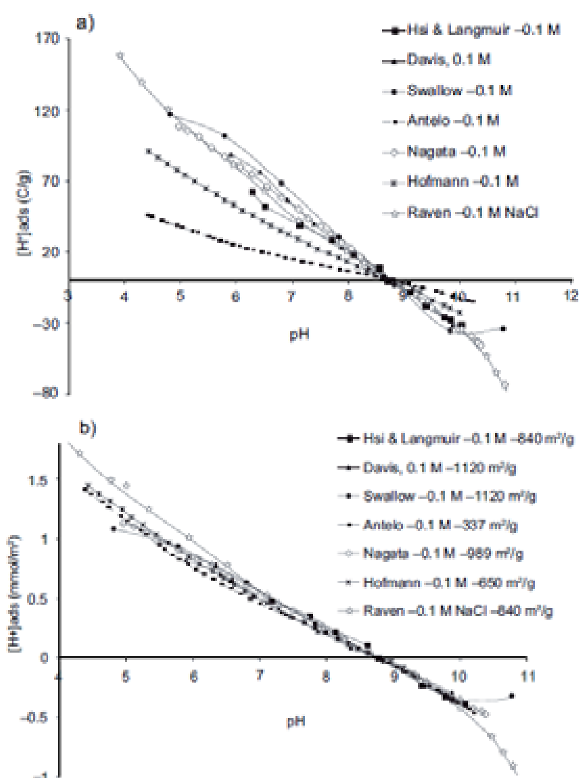


Fig. 138 – Différentes courbes de titrage potentiométrique exprimées en C/g (en haut) sont confondues lorsqu'elles sont exprimées en C/m² (en bas). D'après Villalobos et Antelo (2011).

Fig. 136 – Synthèse des valeurs de PCN de la ferrihydrite relevées dans la littérature. D'après Villalobos et Antelo (2011).

Reference[a]	pH of point of zero net proton charge (PZNPC) reported		Conditions after synthesis and before use		Code in present work[b]	Surface area optimized in present work[b]	
	Value	Method used[c]	Aging time	Cleaning method		Specific surface area (m²/g)	Corresponding particle diameter (nm)
(1)	8	CIP in titration curves	"short"	"Rapid" wash by dialysis	Yates	934	1.8
(2)	7.9	CIP in titration curves	4 h	None reported	Davis	1120	1.5
(3)	7.9-8.1	CIP in titration curves	3 h	None reported	Swallow	1120	1.5
(4)	8.15[d]	CIP in titration curves	4 h	None reported	Hsi	840	2
(5)	8.5	CIP in titration curves	Within 10 days	None reported	Raven	840	2
(6)	8.7	IEP	unknown	Unknown	-	-	-
(7)	8.3	Stoichiometric Reaction Fe(III) + OH⁻	3 weeks	None reported	-	-	-
(8)	8.7	CIP in titration curves	10 days	Dialysis, 15-h N_2 purging	Hofmann	650	2.6
(9)	8.6	CIP in titration curves	Several days	Dialysis	-	-	-
(10)	7.9	CIP in titration curves	4 h	None reported	Nagata	989	1.7
(11)	8.7	CIP in titration curves	+2 days	Dialysis after initial aging, overnight N_2 purging	Antelo	337	5

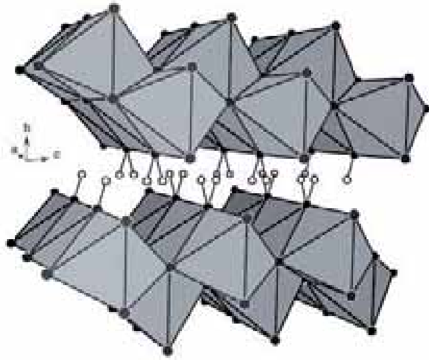
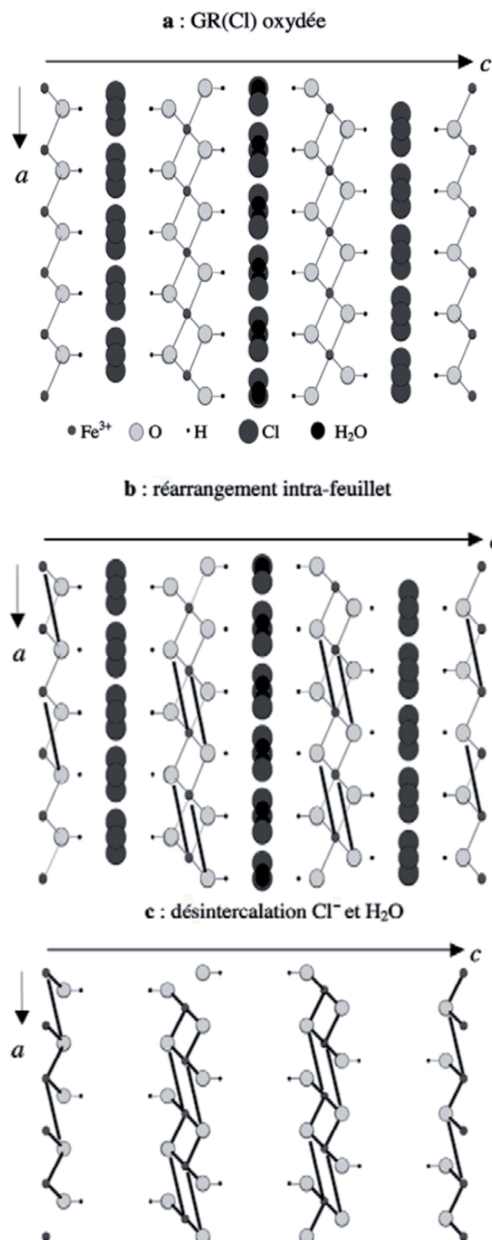


Fig. 139 – **Feuillets ondulés de lépidocrocite. Les couches d'octaèdres en quinconce sont reliés par des liaisons hydrogènes. D'après Majzlan et al. (2007).**



Lépidocrocite

Du grec l*epis* = écaille et *krokoeis* = safran, la lépidocrocite prend la forme de particules planes et se reconnaît facilement dans le sol en raison de sa couleur orange vif.

Structure cristallochimique

L'oxyhydroxyde de fer FeO(OH) existe sous plusieurs variétés allotropiques, dont les plus importantes sont la goethite α-FeO(OH) et la lépidocrocite γ-FeO(OH)[22](Cornell et Schwertmann, 2003). La goethite est la phase thermodynamiquement stable : toute réaction de formation des oxyhydroxydes de fer, à l'équilibre, aboutira à la formation de goethite. Il n'est donc pas surprenant qu'elle constitue la variété la plus communément trouvée dans la nature. Néanmoins, dans certaines conditions de formation, la lépidocrocite métastable peut être obtenue. Comme les argiles, la lépidocrocite possède une structure feuilletée (Fig. 139), ce qui constitue une originalité parmi les oxydes ou oxyhydroxydes de fer, qui cristallisent généralement selon des structures tridimensionnelles. Elle partage cette originalité avec les rouilles vertes (cf. fougérite p°154), avec lesquelles elles possèdent un lien de filiation directe : selon Cudennec et Lecerf (2003) la rouille verte avec l'ion chlorure en position interfoliaire (RV-Cl) est un précurseur incontournable de la lépidocrocite. Les feuillets sont reliés par des liaisons hydrogène (pas d'ions ni de molécules d'eau entre les feuillets) et prennent la forme d'une « tôle ondulée », les octaèdres qui les composent s'organisant en quinconce pour former des couches en zigzag (Fig. 139). Chaque octaèdre de la structure est constitué d'un atome de fer Fe^{3+} entouré de 4 oxygènes O^{2-} et 2 hydroxyles OH^-. Il est relié à ses 6 voisins par 6 arêtes. L'une des caractéristiques de cette structure réside dans le fait que les oxygènes des sites hydroxyles possèdent un environnement particulier, constitué de seulement deux atomes de fer et d'un atome d'hydrogène. Cet environnement, peu stable comparé à celui de l'oxygène dans la goethite (trois Fe et un hydrogène ou une liaison H forte) est vraisemblablement responsable de la métastabilité de la lépidocrocite. L'obtention de la lépidocrocite de structure feuilletée, rare pour ce type de composé, à partir de la rouille verte, elle-même possédant une structure feuilletée, ne peut s'expliquer selon Cudennec et Lecerf (2003) que par une transformation topotactique[23] (Fig. 140); sinon, la goethite plus stable devrait être obtenue directement par reconstruction.

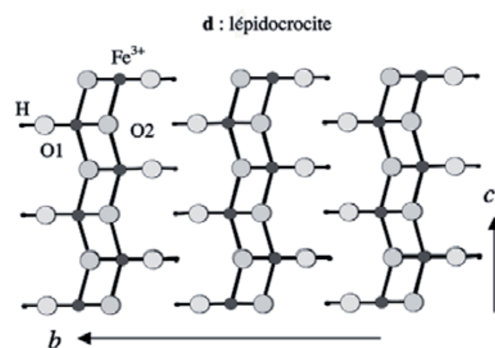


Fig. 140 – **Transformation topotactique de la Rouille Verte en lépidocrocite. (a) : feuillets de rouilles vertes avec anions chlorure en position interfoliaire (RV-Cl). (b) : départ de la moitié des hydrogènes lié à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}, suivi de la coupure d'une liaison Fe–OH. L'oxygène, ayant perdu son hydrogène, établit alors par compensation une nouvelle liaison avec un quatrième atome de fer appartenant au même feuillet. (c) : Désorption des anions Cl^- et des molécules d'eau. (d) : réarrangement des atomes, rapprochement des feuillets et formation de liaisons hydrogènes. D'après Cudennec et Lecerf (2003).**

[22] Il existe deux autres variétés citées dans la littérature : la feroxyhite δ-FeO(OH), dont la structure fait l'objet d'une controverse et l'akaganéite β-FeO(OH), qui n'est pas strictement un oxyhydroxyde mais un oxyhydroxychlorure.

[23] En général lors d'une réaction chimique, il y a destruction du composé initial, puis reconstruction, à partir des éléments simples obtenus, du composé final. C'est le cas des réactions se produisant en milieu aqueux mettant en jeu la réaction de dissolution de la phase initiale suivie de la réaction de précipitation de la nouvelle phase. Lorsque les structures cristallines des deux composés présentent une similitude, le passage d'une structure à l'autre peut se faire sans qu'il y ait un bouleversement notable. Les déplacements des atomes sont faibles et ne requièrent pas une énergie considérable. Dans ce cas, la transformation peut avoir lieu dans l'état solide à basses températures (chimie douce). Il existe alors des relations simples entre les axes cristallographiques des deux structures. Une telle transformation est dite topotactique.

Occurrence dans la nature

En raison de sa nature métastable, la lépidocrocite est beaucoup moins répandue dans les sols que la goethite et l'hématite, bien qu'elle ne soit pas rare (Cornell et Schwertmann, 2003). Elle a été identifiée sous des climats très différents dans de nombreux sols à travers le monde. Des conditions alternativement réductrices et oxydantes selon les saisons sont particulièrement propices à sa formation. L'absence d'oxygène durant la saison humide (anaérobie) mène à la dissolution des minéraux contenant du fer et à la libération de cations Fe^{2+} qui migrent dans les zones oxygénées du sol et précipitent sous forme de lépidocrocite, formant des tâches, des bandes ou des concrétions de redistribution du fer (Fig. 141). Des horizons bicolores, appelés pseudogley, apparaissent au niveau du battement de la nappe. Si la lépidocrocite prédomine dans ces zones, elle peut être reconnue à sa couleur orange caractéristique. La présence d'aluminium et de carbonate empêche la formation de lépidocrocite. Ainsi par exemple, dans un acrisol de l'île de Bornéo (Indonésie), la concentration de lépidocrocite est inversement proportionnelle à la teneur en aluminium échangeable. Elle est absente des sols calcaires. Dans les sols non calcaire, la lépidocrocite est souvent associée à la goethite, car la lépidocrocite est métastable et se transforme en goethite. En laboratoire, cette réaction implique un passage en solution. Dans un sol Australien rédoxymorphe, les cristaux de lépidocrocite montrent des figures de dissolution et de petits cristaux aciculaires de goethite les accompagnent, ce qui semble indiquer que les mêmes mécanismes de dissolution-précipitation se produisent dans les sols.



Fig. 141 – Tâches rouilles et matrice grise caractéristiques de l'alternance des phénomènes d'oxydo-réduction à l'origine de la formation des pseudo-gleys. La couleur orange caractérise la lépidocrocite. D'après Legros (2007).

Taille et morphologie des particules

Les cristaux de lépidocrocite sont généralement des particules planes et allongées, prenant la forme de lattes (Fig. 142). Les cristaux obtenus par synthèse en laboratoire sont allongés selon la direction *a* et sont terminés par des faces 101. La face prédominante est 010 (Fig. 146). La lépidocrocite se forme par oxydations de cations Fe^{2+} en solution. La forme et la taille des cristaux obtenus dépendent des conditions dans lesquelles l'oxydation se produit (Cornell et Schwertmann, 2003). Si la cristallisation (l'oxydation) est lente ou si la température est élevée, des cristaux simples et bien développés en forme de latte apparaissent. Les particules ont alors une longueur comprise entre 0.5 et 1.0 μm, une largeur entre 0.1 et 0.2 μm et une épaisseur inférieure à 0.1 μm. Si la vitesse de précipitation est plus rapide, les cristaux sont plus fins et multidomaines (Fig. 143), chaque domaine présentant une épaisseur d'environ 10-20 nm. Une oxydation très rapide à bas pH ou la présence de substances inhibant la cristallisation (silicates dissous, molécules organiques, aluminium dissous), des sphérules en forme de « hérisson » apparaissent (Fig. 144).

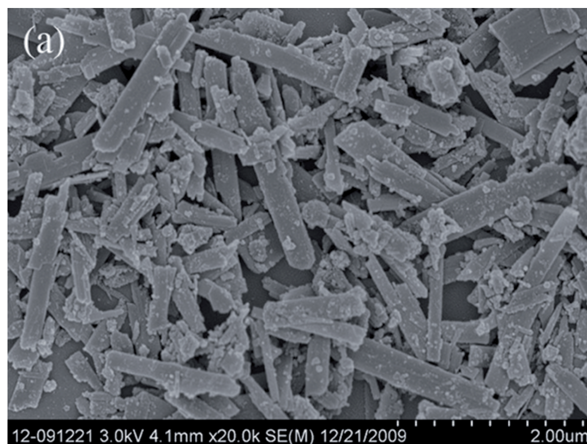


Fig. 142 – Cristaux de lépidocrocite obtenus par vieillissement de ferrihydrite. D'après Liu et al. (2010).

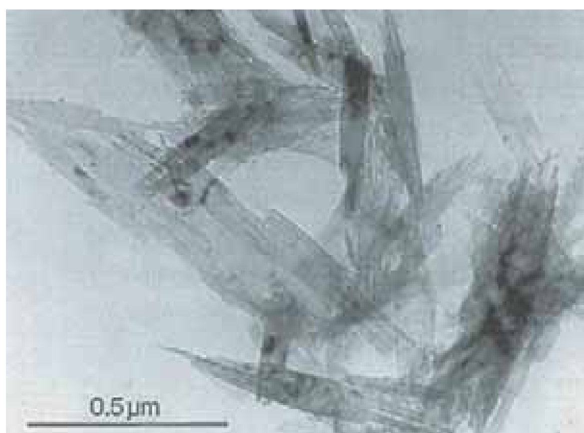


Fig. 143 – Cristaux multidomaines de lépidocrocites obtenus par oxydation de solution de $FeCl_2$ à pH 7-7.5 et température ambiante. D'après Schwertmann et Taylor (1972).



Fig. 144 – Cristaux en forme de hérisson produits en présence d'une molécule inhibant la croissance cristalline (méthénamine). D'après R. Gionvanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

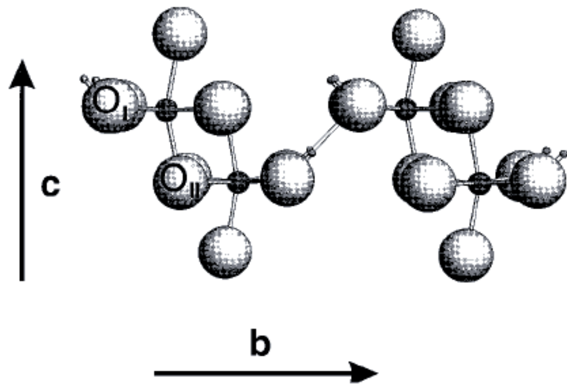


Fig. 145 – Les oxygènes O_I sont entourés de 2 atomes de fer et 1 proton tandis que les O_{II} sont entourés de 4 atomes de fer. D'après Venema et al. (1998).

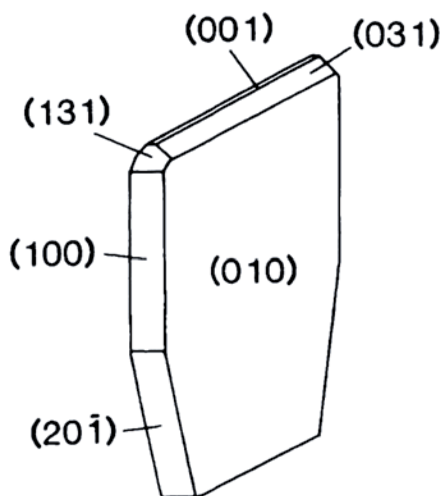


Fig. 146 – Cristaux en forme de hérisson produits en présence d'une molécule inhibant la croissance cristalline (méthénamine). D'après R. Gionvanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

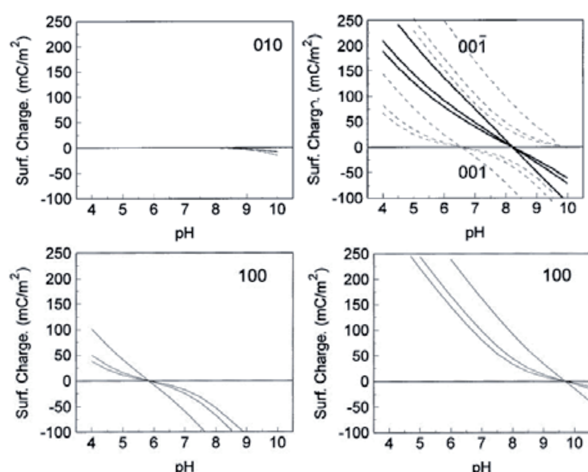


Fig. 147 – En haut à gauche : charge de surface de la face [010] de la lépidrocrocite calculée par approche MUSIC (cette face est inerte sauf à pH basique). En haut à droite : Charges de surface de la face [001] et [00□1] (en pointillés) et résultante des deux (lignes continues). En bas à gauche : Charge de surface de la face [100] calculée avec liaisons hydrogène. En bas à droite : sans liaison hydrogène. D'après Venema et al. (1998).

Propriétés de surface

Les valeurs du Point de Charge Nulle reportées dans la littérature pour différentes lépidocrocite sont comprises entre 7 et 8 environ, soit légèrement plus bas que la goethite et l'hématite : PCN = 7.2 (Davies et Morgan, 1989), PCN = 7.3 (Zhang et al., 1992), PCN = 7.7 (Peacock et Sherman, 2004), PCN = 8.0 (Venema et al., 1998 ; Madrid and Diazbarrientos, 1988).

Au sein du cristal de lépidocrocite, 2 types d'oxygènes différents, notés O_I et O_{II}, peuvent être distingués (Fig. 145). Les oxygènes de type O_I se situent au sommet des ondulations vers l'extérieur du feuillet en zigzag, tandis que les oxygènes de type O_{II} sont positionnés dans les creux, vers l'intérieur. Les O_{II} sont entourés de 4 atomes de fer tandis que les O_I sont entourés de 2 atomes de fer et un proton.

La face cristalline principale de la lépidocrocite (Fig. 146) est le plan [010] parallèle aux feuillets ondulés. Leur composition de surface est simple, puisqu'elle est uniquement constituée de groupes dicoordinés de type O_I (les oxygènes de type O_{II} légèrement en retrait par rapport à la surface sont quadricoordinés et ne peuvent pas participer à des réactions d'échange de protons). Comme cela a été mentionné précédemment pour la goethite et l'hématite, l'approche multisite de Hiemstra prévoit que ces groupes dicoordinés sont neutres ($Fe_2O_IH^0$) sur une gamme étendue de pH : Venema et al. (1998) calculent que la face [010] est inerte, et qu'elle devient légèrement négative seulement pour des pH élevés (Fig. 147 en haut à gauche).

Sur les bords des plaquettes allongées de lépidocrocite, la face [001] (le long côté des lattes) est la face dominante, suivi par la face [100] (le petit côté des lattes). Le plan [001] est normal à la direction c sur la Fig. 145, tandis que le plan [100] est normal à la direction a sur la Fig. 145. Le plan [001] présente 3 groupes de surface :

- monocoordinés de type O_{II} (Fe_1O_{II})
- dicoordinés de type O_I (Fe_2O_I)
- tricoordinés de type O_{II} (Fe_3O_{II})

Le ratio de ces trois groupes, désignés par les flèches rouges sur la Fig. 148, est 1/1/1.

La face [100] présente 3 groupes de surface :

- monocoordinés de type O_I (Fe_1O_I)
- monocoordinés de type O_{II} (Fe_1O_{II})
- tricoordinés de type O_{II} ($Fe3O_{II}$)

Le ratio de ces trois groupes, désignés par les flèches vertes sur la Fig. 148, est 2/1/1.

Au sein du cristal de lépidocrocite, les octaèdres sont asymétriques dans la direction b, de sorte que les longueurs de liaisons Fe-O_{II} pour la face [001] sont différentes pour les 2 faces situées de par et d'autre du cristal. Il est donc nécessaire de différencier ces deux faces [001] en les notant [001], pour des liaisons courtes de 1.913 A, et [001□], pour des liaisons longues de 2.020 A (Fig. 149). Ces deux faces sont présentes en proportion égale, de sorte que la charge de ces deux faces est la résultante des deux. La charge calculée par Venema et al. (1998) pour ces deux faces est représentée sur la Fig. 147 (en haut à droite) : le PCN pour cette face est légèrement supérieur à 8.

Pour la face [100], deux calculs sont possibles selon que l'on considère que la liaison hydrogène entre les feuillets persiste ou non sur les bords : la charge calculée par Venema et al. (1998) avec et sans liaisons hydrogène est représentée sur les Fig. 147 (en bas à gauche) et Fig. 147 (en bas à droite). Pour cette face, les auteurs trouvent un PCN légèrement inférieur à 6 si les liaisons hydrogènes persistent et légèrement supérieur à 9.5 si elles ne persistent pas.

La détermination expérimentale de la charge de surface par titrage potentiométrique (Venema et al., 1998) donne un PCN de 8 et une charge aussi élevée que celle de la goethite. Ceci est particulièrement étonnant dans la mesure où les grandes faces [010], supposées inertes, devraient peu contribuer à la charge. Pour épouser ces valeurs expérimentales, Venema et al. (1998) calculent la charge globale du cristal de lépidocrocite en fixant 40% de faces [010], 50% de faces [001] et [001□], et 10% de face [100]. Pour cette dernière face, les liaisons hydrogène sont supposées persister. La charge calculée est alors en bonne adéquation avec les valeurs expérimentales.

Selon Manceau et al. (2000), les faces [010] représentent 70% de la surface du cristal pour des particules plates. Ces faces ne sont donc pas inertes et contribuent au développement de la charge de surface. Cette réactivité provient sans doute d'une imperfection de la surface et de la présence de groupes mono- et tricoordinés réactifs. Selon Hiemstra et van Riemsdijk (2007), la constante de deuxième protonation est log K_{H2} = 9.7 pour ces sites monocoordinés et la constante de première protonation est log K_{H1} = 5.3 pour les sites tricoordinés : le PCN de la face [010] est alors de 7.5 si les groupes mono- et tricoordinés sont présents en même proportion.

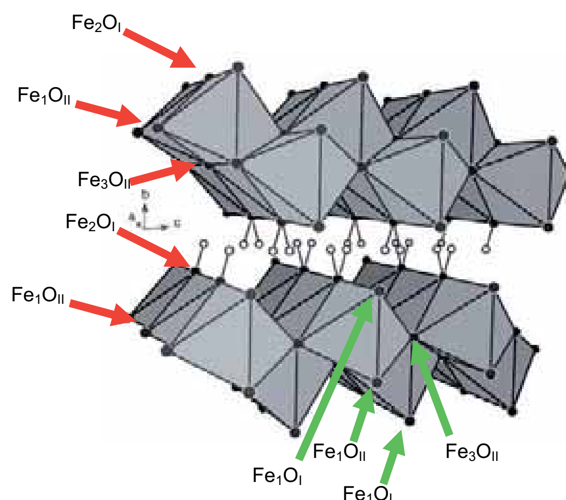


Fig. 148 – Flèches rouges : groupes de surface sur le plan [001]. Flèches vertes : groupes de surface sur le plan [100]. Adapté de Majzlan et al. (2007).

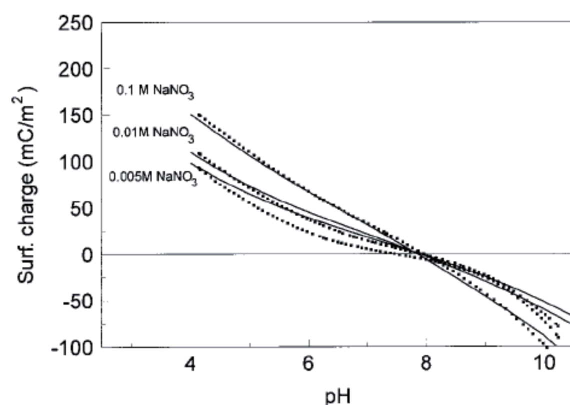


Fig. 150 – Charge de surface de la lépidocrocite déterminée par titrage potentiométrique (pointillés) et calculée (lignes continues). D'après Venema et al. (1998).

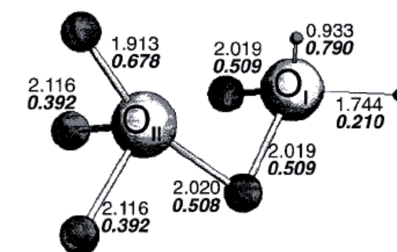


Fig. 149 – L'asymétrie des octaèdres conduit à des liaisons oxygène-fer de différente longueur sur les deux faces [001] : les liaisons courtes mesurent 1.913 A tandis que les liaisons longues mesurent 2.020. Cela conduit à une réactivité de surface différente sur ces deux faces. D'après Venema et al. (1998).



Fig. 151 – **Sol hydromorphe du site de Fougères (Bretagne, France). La couleur bleue marque la présence de fougérite. D'après** Venema et al. (1998).

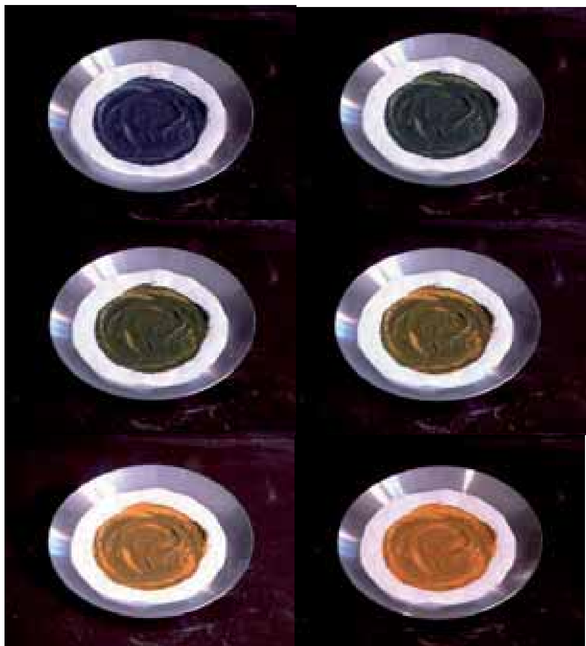


Fig. 152 – **Oxydation d'une boue de fougérite de synthèse (préparée par ajout de NaOH à une solution de sulfate de fer II). La boue, initialement bleue foncée, change progressivement de couleur au fur et à mesure de son oxydation au contact de l'air. La couleur orange vif obtenue est caractéristique de la lépidocrocite.**

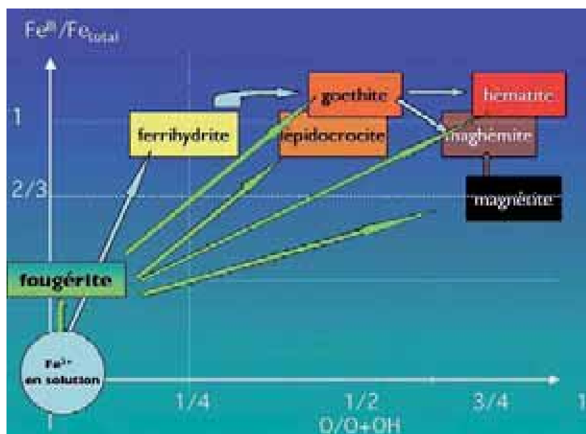


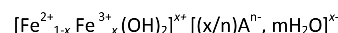
Fig. 153 – **Place de la fougérite dans les voies de formation des oxydes de fer. Elle peut se transformer par oxydation pour donner les différents oxydes ferriques et joue donc le rôle de "plaque tournante" dans les voies de réaction du fer. D'après** Trolard et Bourrié (2005).

Fougérite

La fougérite a été mise en évidence récemment dans un horizon de sol de la forêt de Fougères, auquel il confère une extraordinaire teinte bleue (Fig. 151). Bien que l'hypothèse de son existence ait été exprimée depuis longtemps, l'observation in situ de ce minéral ne date que de 1996 (Trolard et al., 1996)en raison de sa faible teneur dans le sol (teneur en Fe_2O_3 de seulement 4% environ) mais surtout de sa labilité (Fig. 152) : dès que le sol est exposé à l'air, la fougérite s'oxyde et se transforme en lépidocrocite de teinte orange vif (safran). La fougérite est reconnue depuis 2006 comme un nouvel oxyde de fer (Trolard, 2006), présent dans les sols saturés d'eau. Il appartient au groupe des rouilles vertes et possède des propriétés très différentes de celles des autres oxydes de fer. Les expériences de laboratoire et les observations de terrain suggèrent que la fougérite pourraient être un précurseur important de nombreux oxydes ferriques dans de multiples environnements : minéral labile extrêmement sensible aux variations des conditions d'oxydo-réduction du milieu, la fougérite est un intermédiaire réactionnel entre le fer ferreux de la solution et les oxydes ferriques. La Fig. 153 résume les différents chemins réactionnels impliquant les rouilles vertes entre l'ion Fe^{2+} en solution et les oxydes ferriques.

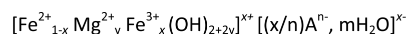
Structure cristallochimique

La fougérite est un minéral naturel de la famille des rouilles vertes, qui sont des composés de couleur bleu-vert produits lors de la corrosion de l'acier (Stampfl, 1969 ; Abdelmoula et al., 1996). Les rouilles vertes sont des *hydroxydes lamellaires*, parfois qualifiés d'*argile anionique*. Comme les argiles, elles possèdent une structure feuilletée (Fig. 154). Cependant, leur charge de surface est positive. L'origine de cette charge est liée à des substitutions de cations Fe^{2+} par des cations Fe^{3+} dans des feuillets de type brucite[24] (couche octaédrique). L'excès de charges positives attire des anions entre les feuillets. Pour la fougérite, la nature de l'anion interfoliaire reste une question ouverte. Il existe sans doute des fougérites-CO_3, des fougérites-SO_4, des fougérites-OH ou des fougérites-Cl de la même manière qu'il existe des montmorillonites-Ca ou des montmorillonites-Na. Les rouilles vertes sont composées de feuillets hydroxydes du type de la brucite $Mg(OH)_2$ mais composés de fer Fe^{2+} et de fer Fe^{3+} à la place du magnésium Mg^{2+}. Chaque feuillet est composé d'une seule couche octaédrique. La formule structurale serait idéalement (Feder, 2001) :



$$[Fe^{2+}_{1-x}\,Fe^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}\,[(x/n)A^{n-},\,mH_2O]^{x-}$$

x est le ratio Fe^{3+}/Fe_{tot} et A^{n-} l'anion interfoliaire. Au sein des rouilles vertes de synthèse, on peut différencier les rouilles vertes de type I et les rouilles vertes de type II, qui se différencient par l'épaisseur de l'espace interfeuillet. Les premières incorporent des anions planaires tels que Cl^- ou CO_3^{2-}. Les secondes incorporent des anions tri-dimensionnels tels que SO_4^{2-}. Aujourd'hui, seules les rouilles vertes de synthèse sont bien connues et identifiées. Les études les plus récentes des rouilles vertes naturelles montrent que du magnésium Mg^{2+} peut également être présent dans la structure par substitution du fer Fe^{2+} : les rayons ioniques de Fe^{2+} (0,072nm) et de Mg^{2+} (0,078nm) sont très proches et le magnésium est un élément très courant dans les sols. Ainsi, on obtiendrait la formule chimique suivante :

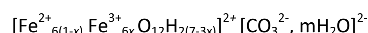


$$[Fe^{2+}_{1-x}\,Mg^{2+}_{y}\,Fe^{3+}_{x}(OH)_{2+2y}]^{x+}\,[(x/n)A^{n-},\,mH_2O]^{x-}$$

Selon Génin et al. (2005 ; 2006), la fougérite est une rouille verte de type I dont l'anion interfoliaire est CO_3^{2-}. Si les rouilles vertes de type I de laboratoire ont une stoechiométrie bien définie (deux Fe^{2+} pour un Fe^{3+}), ce n'est pas le cas pour la fougérite, dont le rapport $x=fe^{3+}/Fe_{tot}$ varie de 1/3 à 2/3. Le ratio x = 1/3 correspond à celui des rouilles vertes de type I de laboratoire. Les ratios supérieurs correspondent à une oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} supplémentaires qui

[24] Couche octaédrique où tous les sites sont remplis par des cations divalents Mg^{2+}

s'accompagne de la déprotonation de sites hydroxyles de surface afin de compenser l'excès de charge positive : l'excès de charge positive et le nombre d'anion compensateur reste donc fixe malgré la variation de Fe^{3+}. La formule structurale proposée est la suivante :



$$[Fe^{2+}_{6(1-x)}\,Fe^{3+}_{6x}\,O_{12}H_{2(7-3x)}]^{2+}\,[CO_3^{2-},\,mH_2O]^{2-}$$

Occurrence dans la nature

Des sols de couleur bleue ou verdâtre uniforme dans les zones humides ont été décrits pour la première fois par un pédologue russe, Vyssotskii dès 1905 (Trolard, 2006 ; Vysotskii, 1905), qui observa que la couleur virait à l'ocre lorsqu'ils étaient exposés à l'air (Fig. 152). Sachant que les sels ferreux sont bleu-vert et les sels ferriques rougeâtres, Vyssotskii émit l'hypothèse qu'une partie du fer y était présente à l'état ferreux, et nomma ce minéral hypothétique « gley », qui veut dire masse boueuse en russe. Il en décrivit la nature chimique par analogie avec des constituants de synthèse car il ne disposait d'aucun moyen de reconnaissance cristallographique[25]. Puis, plus généralement, ce changement de couleur fut utilisé comme indicateur des sols anoxiques et inondés, appelés gleysols (Legros, 2007). Il est aujourd'hui un critère universel de reconnaissance dans la cartographie et la classification des sols. La fougérite est responsable de cette couleur bleue et sa transformation en oxyde ferrique au contact de l'air provoque ce changement de couleur. Les gleysols sont souvent surmontés d'un horizon de surface présentant des tâches rouilles, appelé pseudogley ou horizon rédoximorphe, au niveau du battement de la nappe (Fig. 155). Des conditions alternativement oxydantes et réductrices conduisent à des phénomènes de redistribution du fer.

La fougérite se trouve généralement dans les sols humides, qualifiés de sols hydromorphes. Comme leur nom l'indique, les propriétés de ces sols sont liées à l'eau, plus exactement au déficit en oxygène provoqué par un excès d'eau (Legros, 2007). Ces sols sont présents partout dans le monde, en particulier dans les zones basses où l'eau s'accumule. Ils couvrent plus de 700 millions d'hectares au total. Le manque d'oxygène lié à l'excès d'eau est lié à deux facteurs. D'une part la diffusion de l'oxygène dans l'eau est environ 10 000 fois plus lente que dans le milieu gazeux correspondant aux pores d'un sol sec. D'autre part la solubilité de l'oxygène dans l'eau est limitée. A quelques fractions de millimètres sous la surface d'une eau calme, il y a très peu d'oxygène en général car les microorganismes consomment ce gaz aussi vite qu'il diffuse. Heureusement, la pluie qui traverse l'atmosphère est oxygénée. L'humidification du sol qu'elle provoque n'est donc pas synonyme d'anoxie immédiate.

Les origines de ces sols sont diverses : ils existent dans des contextes topographies variés (fond de vallée, rupture de pente, hétérogénéité pédologique) et dans des zones climatiques diverses (tempérées, méditerranéennes, tropicales, etc.). Voici les principales causes de l'excès d'eau :

- Dans les dépressions, qui collectent les eaux de pluie, les sols sont hydromorphes si le climat est suffisamment humide et si le drainage naturel est déficient.
- Une surface plane peut présenter un excès d'eau si la texture du sol est fine et argileuse, en raison de mauvaises capacités de drainage. En France, beaucoup de sols des hautes terrasses fluviatiles sont concernés : Loire, Allier, Rhône, Garonne… En hiver ces sols présentent une nappe « perchée » au-dessus des horizons argileux.
- Les alluvions situés à peine au-dessus des cours d'eau (à toutes les échelles, des petits ruisseaux de Bretagne jusqu'aux bassins de l'Amazonie) présentent une nappe permanente proche de la surface.

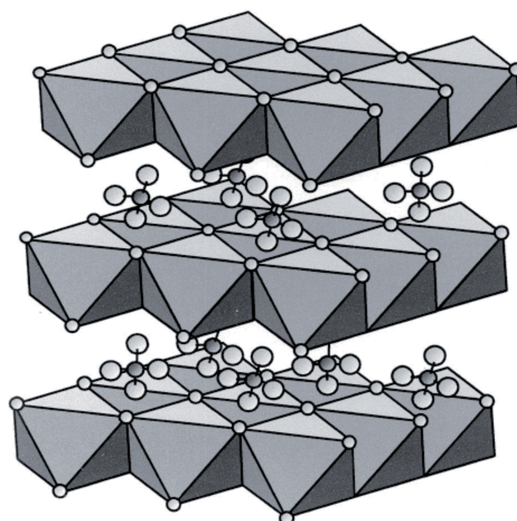


Fig. 154 – Les rouilles vertes sont des argiles anioniques composées de feuillets de type brucite, dont les octaèdres sont remplis par des cations Fe^{2+}. Des substitutions de Fe^{2+} par Fe^{3+} créent une charge permanente positive, équilibrée par des anions hydratés en position interfoliaire. D'après Randall et al. (2011).



Fig. 155 – Gleysol. La couleur gris-bleu est liée à la présence de fougérite. Les tâches rouilles dans l'horizon supérieur sont liées à l'oxydation de la fougérite en lépidocrocite au niveau du battement de la nappe. D'après Génin et al. (2005).

[25] la diffraction des rayons X date de 1918

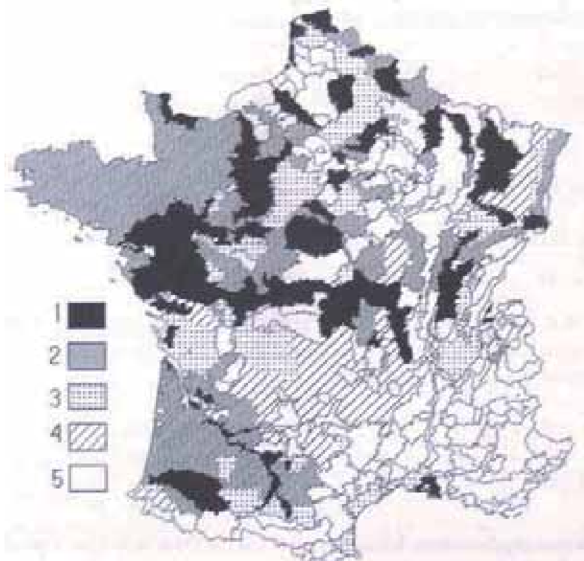


Fig. 156 – **Carte des sols hydromorphes en France. 1 = plus de 50% de sols hydromorphes. 2 = de 20 à 50% de sols hydromorphes. 3 = moins de 20% de sols hydromorphes mais en zones de plus de 5000 ha. 4 = moins de 20% en zones ponctuelles. 5 = moins de 20% de sols hydromorphes. D'après** Lagacherie (1989).



Fig. 157 – **Bioréduction de lépidocrocite, oxyde de fer ferrique de couleur orange (à gauche), en rouilles vertes (à droite) par les bactéries Shewanella putrefaciens. D'après** Jorand et Ruby (2006).

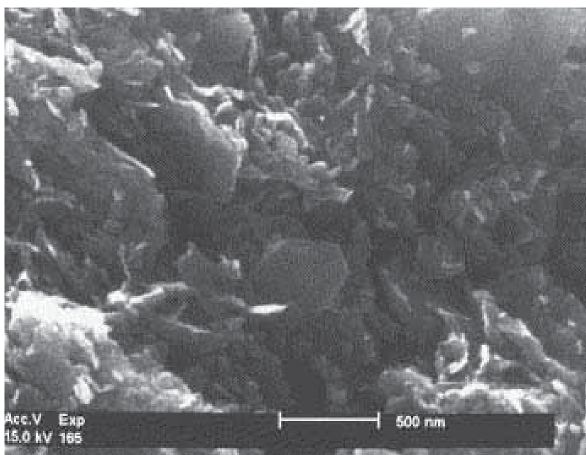


Fig. 158 – **La fougérite, observée par microscopie électronique à balayage, montre une structure en plaquettes hexagonales de l'ordre de 500 nm. D'après** Trolard (2006).

- En climat froid, l'hydromorphie peut naître d'un excès de pluviométrie par rapport à l'évapotranspiration, au moins si la surface est plane et le substrat peu perméable.
- Dans beaucoup de pays du monde et sur des surfaces considérables, les rizières sont installées sur des sols artificiellement inondés.

La Fig. 156 localise les sols hydromorphes en France.

La fougérite doit son existence dans le sol à la présence de bactéries dites « bactéries dissimilatives ferroréductrice » (Génin et al., 2005). En l'absence d'oxygène, celles-ci utilisent directement les oxydes de fer ferrique comme accepteur terminal d'électrons pour leur respiration (Shewanella et Geobacter). Les réactions d'oxydoréduction sont fondamentales dans la nature parce qu'elles sont la source d'énergie de tous les êtres vivants. L'engorgement des sols favorise la consommation de l'oxygène dissous par les microorganismes aérobies. Lorsque cet oxygène est épuisé, les bactéries anaérobies facultatives puis anaérobies strictes se mobilisent et réduisent successivement les nitrates, le manganèse, le fer et les sulfates. Une fois que les nitrates ont disparu, l'élément le plus important devient le fer, le manganèse étant relativement peu abondant. La fougérite est donc particulièrement impliquée dans les processus d'oxydoréduction qui se développent dans les sols hydromorphes. La bioréduction de lépidocrocites γ-FeOOH (Fig. 157) a été étudiée par Ona-Nguema et al. (2002) à l'aide de cultures de Shewanella putrefaciens, bactéries qui transforment l'oxyhydroxyde de fer ferrrique en rouille verte de type hydroxycarbonate de fer II - fer III, proche de la fougérite. En parallèle de la reconnaissance de la fougérite, des communautés bactériennes ferriréductrices ont été mises en évidence dans ces mêmes sols de Fougères.

Taille et morphologie des particules

Dans la forêt de Fougères, la fougérite se présente sous la forme de particules planes et hexagonales d'une taille inférieure à 500 nm (Fig. 158). Cette morphologie est la même que celle des particules synthétisées en laboratoire (Fig. 159), l'ordre de grandeur étant à peu près équivalent (0.5 – 1.0 µm).

Propriétés de surfaces et phénomènes d'oxydo-réduction

La fougérite fait partie du sous-groupe des rouilles vertes qui lui-même appartient à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Les HDL présentent des propriétés physico-chimiques uniques, étonnamment proches de celles des argiles (Forano, 2004). Leur structure feuilletée, leurs compositions chimiques variées liées à la diversité des substitutions isomorphes de cations métalliques dans la couche octaédrique, la variabilité de la densité de charge du feuillet, leurs propriétés d'échange ionique, la grande réactivité de leurs espaces interfoliaires, leurs propriétés de gonflement dans l'eau, leurs propriétés colloïdales et rhéologiques font d'elles une famille de minéraux qui peut recevoir la dénomination « argile », ou plus précisément, au vu de leurs propriétés d'échange d'anions, « argile anionique ». En raison de leur structure feuilletée ouverte, les HDL sont utilisés comme de véritables nanoréacteurs pour des applications thérapeutiques et environnementales (Hansen, 2004). Par exemple, lors de l'échange de l'anion interfoliaire par un anion nitrate NO_3^-, ce dernier est réduit en cation ammonium NH_4^+, le feuillet d'oxyhydroxyde de fer II - fer III étant simultanément oxydé en magnétite/maghémite, goethite ou ferrihydrite. Cette réaction est étudiée pour son importance dans la dépollution des sols par les nitrates. De la même manière que les argiles, porteuses d'une charge négative permanente, ont une plus grande affinité pour les cations multivalents que pour les cations monovalents, l'échange d'anions monovalents par des anions multivalents est nettement favorisé pour les HDL. Par exemple, la rouille verte qui possède l'anion Cl^- en position interfoliaire réduit les nitrates beaucoup plus rapidement que les rouilles vertes CO_3^{2-} et SO_4^{2-} (Fig. 160). La plus grande réactivité des premières est attribuée à un échange plus

rapide de l'anion interfoliaire par les nitrates, ce qui augmente le nombre de sites réactifs accessibles.

Les propriétés de surfaces des rouilles vertes sont donc étroitement liées à leurs propriétés d'oxydo-réduction. L'originalité des rouilles vertes au sein de la famille des argiles anioniques tient au fait qu'il existe des transformations en phase solide et pas seulement des réactions chimiques en solution (Feder, 2001) : les rouilles vertes sont très réactives car l'atome de fer peut être oxydé ou réduit dans sa structure, au sein de son site octaédrique. Les minéraux appartenant à ce groupe sont donc susceptibles d'évoluer, de se transformer en fonction des conditions du milieu dans lequel ils se trouvent à un instant donné. Ainsi, quelle que soit la composition chimique initiale acquise au cours de sa précipitation, le fer Fe^{2+} présent dans la couche octaédrique pourra par la suite s'oxyder en Fe^{3+} ou inversement le fer Fe^{3+} pourra se réduire en Fe^{2+} en fonction des conditions qui règnent dans le sol. On pourrait s'attendre donc à ce que la charge positive du feuillet varie avec le ratio $x = Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$, qui lui-même varie avec les conditions d'oxydo-réduction du milieu. Cependant, il vient d'être établi que les rouilles vertes synthétiques dans lesquelles le rapport x est supérieur à 1/3 sont des oxyhydroxydes plutôt que des hydroxydes sensu stricto (Génin et al., 2005). En effet, l'excès de Fe^{3+} par rapport à cette valeur est compensé par une déprotonation partielle des anions hydroxyles constituant l'armature de la couche brucitique dans ces HDL. Cela signifie que la densité de charges positives reste fixe, indépendamment du nombre de substitutions de Fe^{2+} par Fe^{3+} au sein de la couche octaédrique : le feuillet porte ainsi 2 charges positives pour 6 octaèdres.

De la même manière que les rouilles vertes sont des composés très réactifs dans les conditions de laboratoire, la fougérite est un minéral très réactif qui se forme, se dissout et évolue dans les sols. La fougérite est formée à partir de solutions sursaturées par coprécipitation de Fe^{3+} avec Fe^{2+} et Mg^{2+}. La formule structurale initiale obtenue peut varier avec les conditions d'oxydo-réduction (pH et potentiel d'oxydo-réduction pe), dont les variations dans les sols hydromorphes se font à la fois sur de longues périodes et de courtes durées. Dans le sol, le ratio $x=Fe^{3+}/Fe_{tot}$ change à la fois dans l'espace et dans le temps. Sur le site de Fougères, des variations de x au sein du profil ont été observées avec la profondeur (Abdelmoula et al., 1998) : 0.44 à 20 cm, 0.40 à 40 cm, 0.36 à 60 cm, et de la lépidocrocite a été observée près de la surface. Dans les horizons les plus proches de la surface, qui présentent des couleurs ocres caractéristiques de conditions oxydantes, le ratio x de la fougérite est environ de 2/3 (Feder et al., 2005). Dans les horizons plus profonds qui présentent des couleurs bleu-vert liées aux conditions réductrices, le ratio x est de seulement 1/3. Au niveau de points fixes du profil, des transformations minéralogiques rapides ont été mises en évidence à des périodes différentes. Les variations temporelles rapides de x sont corrélées aux fluctuations de la nappe, qui entraîne des conditions alternativement aérobies et anaérobies. Ainsi, des transformations minéralogiques rapides et réversibles des oxydes de fer existent dans ces sols : les phénomènes géochimiques rapides dans les sols ne sont pas réduits aux échanges ioniques ou à la précipitation et à la dissolution de sels solubles, comme cela est habituellement admis.

Au contact de l'air, la fougérite se transforment en lépidocrocite, oxyhydroxyde de fer connu comme produit final d'oxydation des rouilles vertes (Schwertmann et Fechter, 1994). Dans le sol, sur le site de Fougères, selon Feder et al. (2005), les transformations minéralogiques suivantes se produisent de manière saisonnière :

1. Dans les périodes les plus sèches de l'été, la fougérite est totalement oxydée en oxydes ferriques (FeIII) de type lépidocrocite
2. En automne, en raison de l'approvisionnement en matière organique fraîche et de la saturation en eau, le milieu devient anoxique, et la lépidocrocite est réduite et dissoute, relarguant des ions Fe^{2+} dans la solution
3. Lorsque le stock d'oxygène dissout est renouvelé grâce aux pluies saturées d'air, Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} qui coprécipite avec Fe^{2+} et Mg^{2+} pour former de la fougérite, avec un ratio x variable, dépendant des périodes alternativement anoxiques et oxygénées.
4. Finalement, pendant l'été suivant, lorsque le niveau de la nappe diminue et que de l'air pénètre dans le sol, la fougérite se transforme à nouveau par complète oxydation en lépidocrocite, relarguant des ions Mg^{2+} en solution.

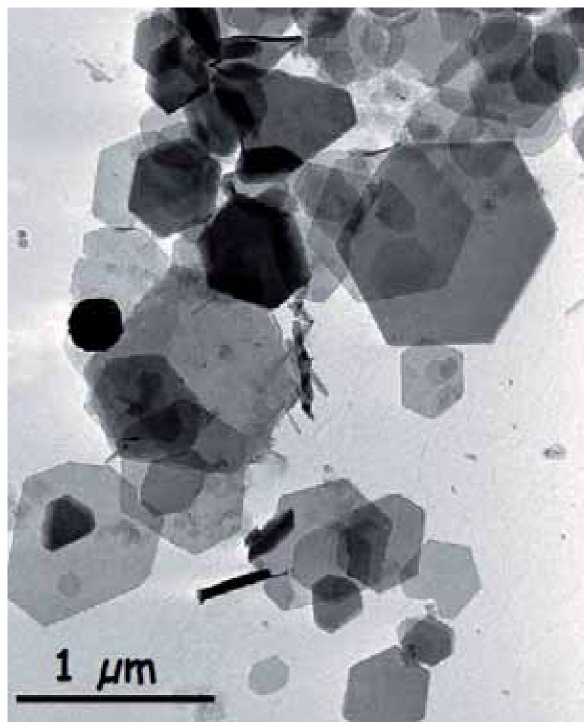


Fig. 159 – Cristaux de RV issues de la synthèse chimique. D'après Jorand et Ruby (2006).

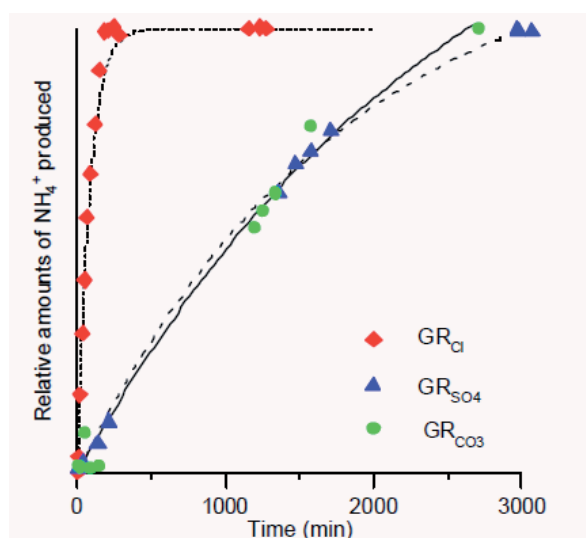


Fig. 160 – Vitesse de réduction des nitrates NO3 en ammonium NH4+ par les rouilles vertes en fonction de la nature de l'anion interfoliaire (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}). Plus l'anion est facile à échanger par NO_3^-, plus la réaction est rapide. D'après Hansen (2004).

En conclusion, il apparaît que les colloïdes du sol sont nombreux et variés, d'autant plus que les oxydes de fer décrits précédemment ne sont pas les seules particules à charges variables contenues dans les sols. En particulier, on trouve aussi :

- des oxydes d'aluminium, essentiellement dans les régions tropicales sous forme de gibbsite.
- de la silice colloïdale, amorphe (opale) ou cristallisée (microquartz). En raison de sa grande solubilité, cette silice ne résiste pas longtemps aux phénomènes d'altération et n'est présente que dans les sols jeunes, formés sur roches volcaniques, comme les andosols par exemple.
- des alumino-silicates à charge variable, en forme de nanosphères (allophanes) ou de nanotubes (imogolites). Ces nanoparticules sont parfois classées dans la famille des minéraux argileux bien qu'elles ne possèdent ni une structure feuilletée ni de charges permanentes. Ces particules métastables sont surtout présentes dans les andosols (sols volcaniques).

L'objet de ce chapitre n'est donc pas une description exhaustive et détaillée des colloïdes du sol. Mais il s'agit, en premier lieu, de prendre conscience qu'une telle description est désormais possible, grâce aux travaux des spécialistes de la science des sols, des minéralogistes et de nombreux autres chercheurs. Jamais nous n'avons eu une vision aussi claire des particules les plus fines des sols. Cela constitue une grande avancée par rapport au siècle dernier, alors qu'au début du XXe siècle, les argiles étaient considérées comme des minéraux amorphes. Avec la découverte des rayons X en 1912, leur nature cristalline a pu être mise en évidence. Puis, peu à peu, différentes familles d'argile, classées en fonction de leurs structures cristallochimiques, ont été reconnues. A mesure que les techniques d'investigation progressaient, les images floues des constituants les plus fins sont devenues de plus en plus nettes. Les dernières décennies ont permis des avancées très importantes dans la connaissance des minéraux non argileux. La ferrihydrite, reconnue comme un minéral en 1975, et la fougérite, reconnue en 2006, sont des exemples emblématiques de ces progrès. Souvent de taille nanométrique, de nombreux oxydes, d'abord considérés comme des impuretés amorphes, ont révélés une structure cristalline à très courte distance. Mais c'est surtout dans des domaines qui n'ont rien à voir avec la science du sol que les progrès sont les plus spectaculaires. Si, aujourd'hui, il manque encore une vision globale et détaillée de l'ensemble des constituants de la fraction colloïdale du sol, en particulier de leurs propriétés de surfaces, de leurs interactions et de leurs associations, on constate que presque chaque colloïde du sol fait l'objet de recherches actives pour des applications nouvelles ayant, à priori, peu de rapport avec le matériau terre. Par exemple, les oxydes de fer sont utilisés comme support de l'or colloïdal pour des applications en catalyse. L'halloysite est utilisée pour confectionner des matériaux qui absorbent et stoppent les ondes électromagnétiques ou comme nanocapsules pour des applications médicales. De même les imogolites et les allophanes sont des nanoparticules qui, depuis quelques années seulement, font l'objet d'actives recherches pour des applications innovantes. Ces dernières nécessitant généralement une connaissance précise des interactions entre ces nanoparticules et diverses molécules, les propriétés de surface des colloïdes du sol bénéficient, de manière indirecte, de grandes avancées scientifiques.

Le chapitre précédent, s'il ne permet pas d'avoir une connaissance exhaustive de tous les colloïdes du sol, permet de comprendre les différences principales entre les propriétés de surface des minéraux argileux et celles des oxydes. Cette compréhension a deux intérêts. Premièrement, elle permet de mieux appréhender le comportement des sols riches en oxydes. Deuxièmement, les plaquettes d'argiles présentant, sur les bords, des surfaces à liaisons brisées de « type oxyde », les oxydes sont des particules plus simples qui peuvent servir de matériaux modèles pour mieux comprendre les systèmes argileux. Dans ce qui suit, nous rappelons les différences entre argiles et oxydes.

- Composition chimique

Les argiles et les oxydes sont constitués d'une charpente d'anions oxygènes et/ou hydroxyles entre lesquels s'insèrent des cations. Les oxydes ont une composition chimique plus simple que les argiles parce qu'un seul cation[26] est présent dans le cristal : le silicium pour le quartz et l'opale ; le fer Fe^{3+} pour l'hématite, la goethite, la ferrihydrite et la lépidocrocite ; l'aluminium pour la gibbsite, etc. Dans les argiles, plusieurs cations sont présents dans le cristal. Ainsi les feuillets de smectite contiennent à la fois du silicium, de l'aluminium et du magnésium : leurs propriétés de surfaces sont fatalement plus complexes à décrire que celles des oxydes.

- Charges permanentes et charges variables

La principale différence entre les argiles et les oxydes provient du fait que les argiles possèdent à la fois des charges variables et permanentes alors que les oxydes ne présentent que des charges variables. La fougérite est une exception inclassable, puisque cet oxyde de fer possède des charges permanentes positives, ce qui lui vaut le surnom d'argile anionique. La charge variable des oxydes est bien connue. De même, la charge permanente des argiles est souvent donnée par la formule structurale du feuillet, sauf dans le cas de la kaolinite et de l'halloysite, censées être neutres. Cependant, la charge variable des argiles est mal connue.

- Modélisation de la charge de surface

Les argiles présentant une charge hétérogène et les oxydes possèdant une charge homogène, les oxydes sont des systèmes colloïdaux plus simples. Cela explique sans doute pourquoi les propriétés de surface des oxydes sont mieux connues, mieux décrites et mieux modélisées que celles des argiles. Ainsi l'approche MUSIC (MUltisite Complexation) de **Hiemstra et al (1989a)** permet relativement bien de prévoir le Point de Charge Nulle et la charge de surface des oxydes, comme cela a été présenté pour la goethite, l'hématite et la lépidocrocite. Ce modèle est élégant puisqu'il se base sur une description très précise à l'échelle moléculaire des différents sites de surface, faisant en particulier la distinction entre les oxygènes de surface mono-, di- et tricoordinés, qui possèdent des réactivités différentes. L'application d'un tel modèle aux surfaces de type oxyde des argiles est extrêmement complexe, à cause des nombreux cations présents dans le cristal : il faut en effet distinguer les oxygènes de surface liés à un aluminium, ceux liés à deux aluminiums, ceux liés à un silicium, ceux liés à deux siliciums, ceux liés à la fois à un aluminium et à un silicium, ceux liés à un aluminium et à un magnésium, etc. Ainsi, en appliquant l'approche MUSIC aux bords des feuillets de smectite, **Tournassat et al. (2004)** distinguent 27 groupes de surfaces différents, alors que seulement 3 groupes sont identifiés dans le cas des oxydes de fer !

- Charges négatives et charges positives

A pH neutre et légèrement acide, les argiles et la silice sont globalement chargées négativement tandis que les oxydes de fer et d'aluminium sont globalement chargés positivement.

- Point de Charge Nulle et Point Isoélectrique

Pour les oxydes de fer, le Point de Charge Nulle et le Point Isoélectrique sont généralement confondus : les différentes faces cristallines possèdent des propriétés de surfaces homogènes. Globalement, les PCN des différents oxydes de fer ferrique présentés précédemment sont relativement proches (compris entre 7 et 9 environ). Pour les argiles de type 2:1, le PIE correspond au pH où la charge positive des bords (charge variable) est égale à la charge négative des faces (charge permanente). Pour décrire leurs propriétés de surface, en plus du concept de charge permanente, il faut faire appel au concept de PCN_{bord} ou PIE_{bord} : malgré de nombreuses tentatives de modélisation, ce paramètre reste inconnu et impossible à déterminer expérimentalement. Pour la kaolinite et la chlorite, la situation est encore plus complexe puisqu'elles présentent, en plus d'une face tétraédrique, une face octaédrique dont la charge semble varier avec le pH.

[26] Ceci n'est pas parfaitement exact puisque les substitutions de Fe^{3+} par Al^{3+} sont fréquentes dans les oxydes de fer des sols.

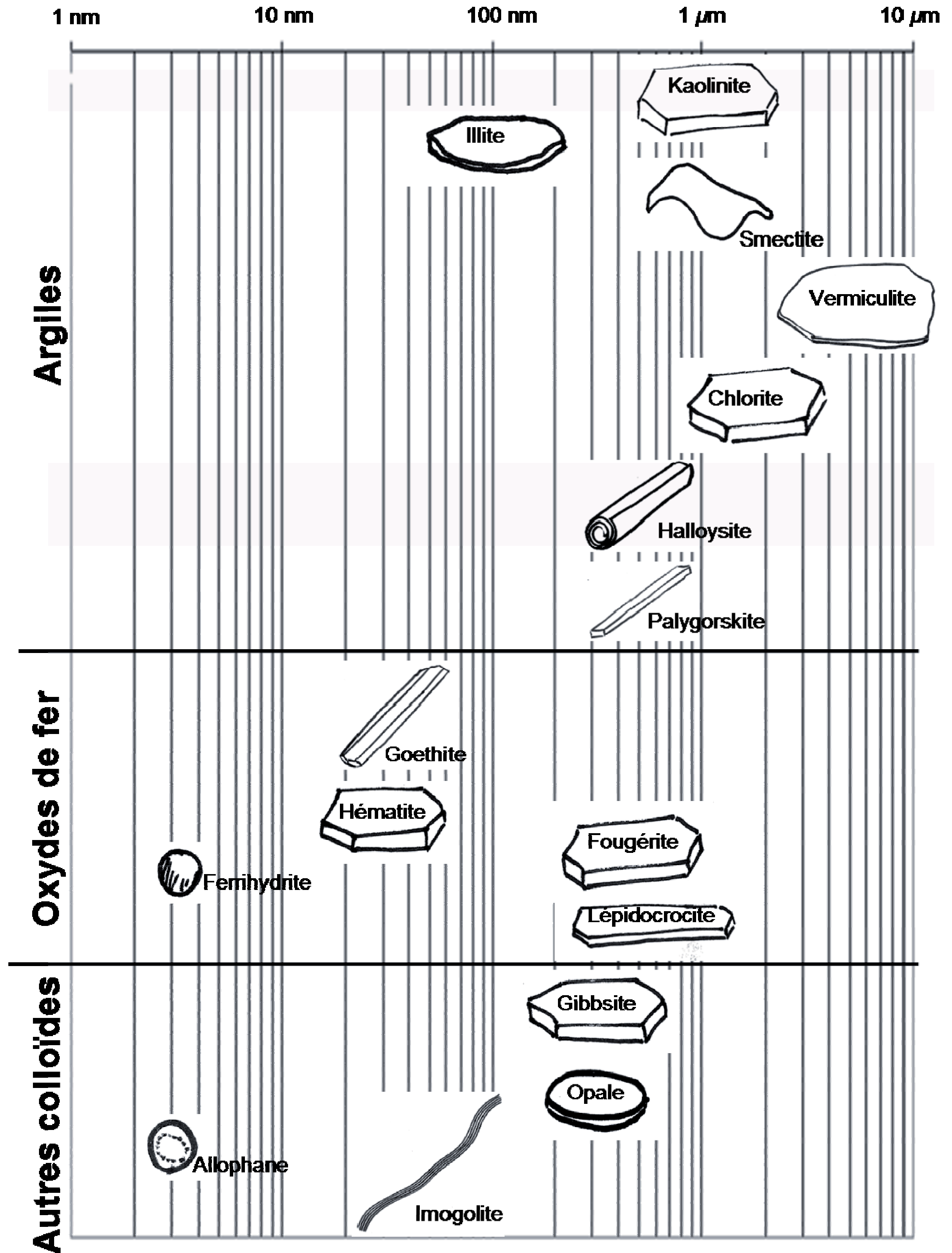
- Affinité avec l'eau

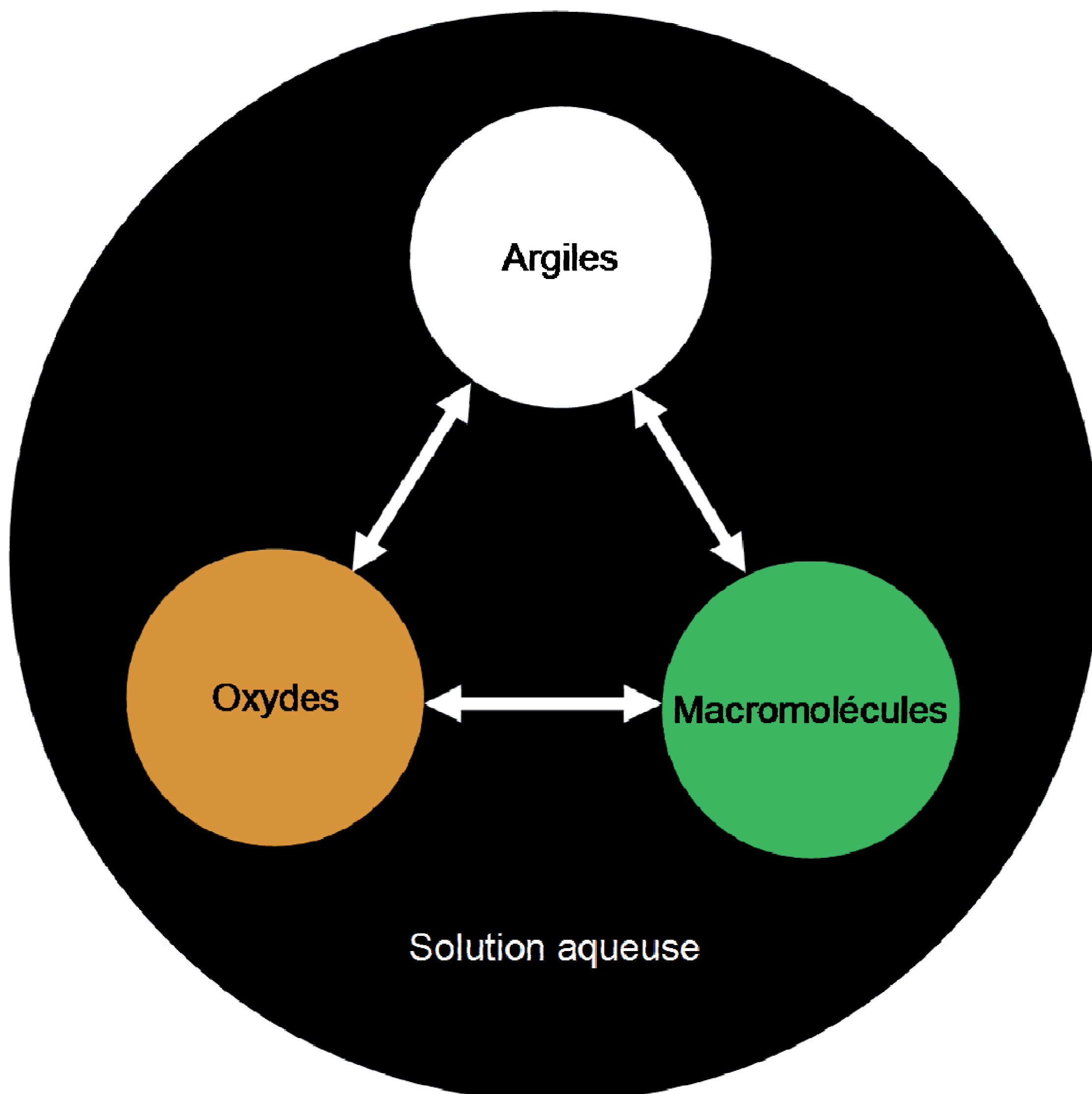
Les molécules d'eau présentent une plus grande affinité avec les surfaces des oxydes d'aluminium et de fer qu'avec les faces tétraédriques des argiles ou les surfaces de silice. Ceci explique pourquoi les ions monovalents à faibles énergies d'hydratation sont plus facilement fixés par les argiles tandis que les ions monovalents à forte énergie d'hydratation préfèrent les surfaces des oxydes d'aluminium et de fer.

- Taille des particules

Globalement, les oxydes sont des particules plus petites que les argiles. Ils peuvent ainsi recouvrir les argiles et leur imposer leur charge de surface, même s'ils ne sont pas majoritaires.

La figure ci-dessous représente les différents colloïdes du sol ainsi que leurs principales morphologies et ordres de grandeur (plus grande dimension).





La dialectique du dur et du mou commande toutes les images que nous nous faisons de la matière intime des choses. [...] Dur et mou sont les premiers qualificatifs que reçoit la résistance de la matière, la première existence dynamique du monde résistant. Dans la connaissance dynamique de la matière [...] rien n'est clair si nous ne posons pas d'abord les deux termes dur et mou. [...] dans l'ordre de la matière, le oui et le non se disent mou et dur. [...] les bases de l'imagination matérielle résident dans les images primitives de la dureté et de la mollesse. [...] Le marteau ou la truelle en main, nous ne sommes plus seuls, nous avons un adversaire, nous avons quelque chose à faire.

Gaston Bachelard

3. Interactions entre colloïdes

Les terres utilisées pour construire sont généralement extraites sous l'horizon de terre végétale de surface. Elles sont essentiellement minérales et exemptes de molécules organiques. La fraction fine inférieure à 2 microns, qui constitue le liant du matériau terre, est alors constituée d'un mélange d'argiles, au sens minéralogique, et d'oxydes. Sur le terrain, les artisans ajoutent parfois des macromolécules d'origine animale ou végétale pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux produits. Dans ce cas, le liant est un mélange de trois constituants : argiles, oxydes et macromolécules. Cette stabilisation organique peut être très efficace et inspire la confection de matériaux innovants pour la construction. Pour comprendre et améliorer les recettes traditionnelles, il est aujourd'hui essentiel de décrire les interactions entre ces trois familles de colloïdes ainsi que leurs différentes façons de s'assembler, pour ensuite établir un lien entre les microstructures des mélanges obtenus et les propriétés du matériau observées à notre échelle. L'enjeu scientifique de la compréhension de ces mécanismes dépasse largement le champ de la construction en terre puisque les mélanges d'argiles, d'oxydes et de macromolécules constituent le liant de la terre végétale, interface essentielle entre le monde minéral et le monde vivant. Pour avancer dans la compréhension de ces mélanges tripartites, il faut commencer par étudier les matériaux exempts de matière organique, seulement constitués d'argiles et d'oxydes. Il est essentiel de bien faire la distinction entre les propriétés colloïdales des oxydes et celles des argiles. D'ailleurs, la description des mélanges d'oxydes et d'eau éclaire la compréhension des mélanges plus complexes d'argiles et d'eau, car les bords des plaquettes d'argile ont une réactivité de surface de « type oxyde », différente de celle des faces. Dans ce chapitre, nous aborderons la relation entre les propriétés de surface des particules et la rhéologie des suspensions concentrées. Les interactions oxyde-oxyde, les plus simples, seront vues en premier. Puis le cas des interactions argile-argile sera abordé. Dans un troisième temps, la question des mélanges argiles-oxydes sera étudiée sous l'angle général de l'hétérocoagulation, qui est l'étude des interactions de particules de charges opposées et des propriétés colloïdales de leurs mélanges. Les mélanges argile-eau sont d'ailleurs un cas unique de système hétérocoagulé dans lequel des surfaces de réactivité différentes sont situées sur la même particule.

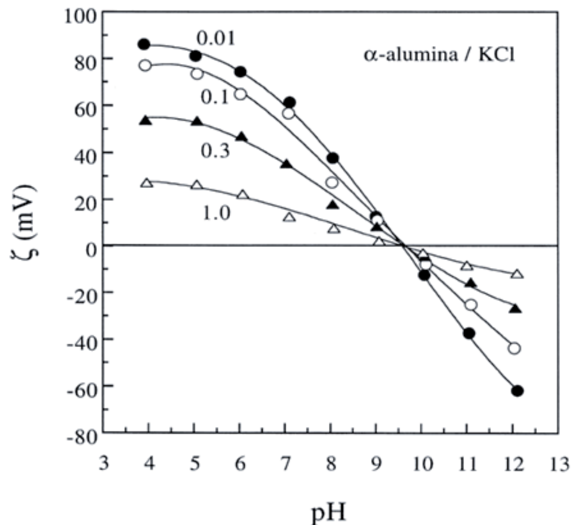


Fig. 1 – Potentiel zêta de particules d'α-alumine en fonction du pH pour différentes concentrations en KCl (mol.l^{-1}). D'après Johnson et al. (1999a).

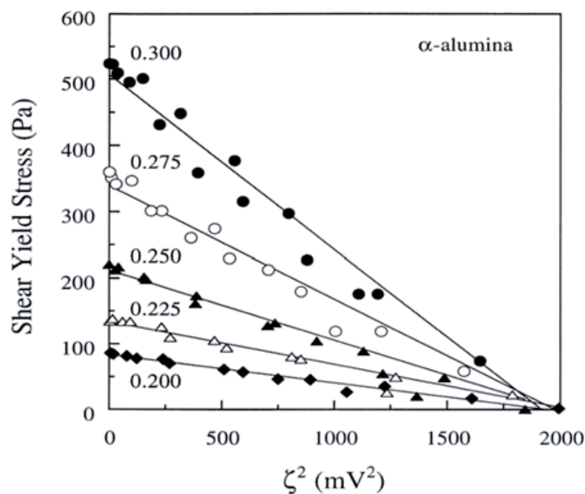


Fig. 2 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du carré du potentiel zêta, tracées pour différentes fractions volumiques solides. D'après Johnson et al. (1998), Johnson et al. (2000).

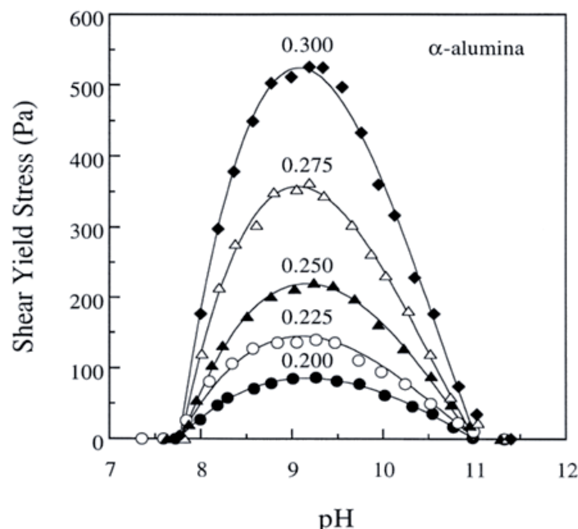


Fig. 3 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du pH, tracées pour différentes fractions volumiques solides. Adapté par Johnson et al. (2000) d'après Scales et al. (1998).

3.1. Interactions oxyde-oxyde

En raison de la présence simultanée de charges variables et permanentes sur les particules d'argile, les suspensions d'oxydes (Cornell et Schwertmann, 1997 ; Jolivet et al., 1994), qui possèdent seulement des charges variables, sont des systèmes plus simples. Les interactions entre particules et les propriétés observables à notre échelle associées, comme la rhéologie des suspensions concentrées (Johnson et al., 2000) et la stabilité des suspensions diluées, évoluent de manière symétrique autour d'un « axe central » : le Point Isoélectrique (pH où la mobilité électrophorétique s'annule – Fig. 1). En l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique des ions présents en solution, ce PIE correspond également au Point de Charge Nulle (pH où la charge de surface s'annule, mesuré par titrage potentiométrique). La relation entre les propriétés de surfaces des oxydes du sol, les interactions entre particules et la rhéologie des suspensions concentrées est illustrée ici avec l'α-alumine, oxyde d'aluminium possédant la même structure cristalline que l'hématite.

Effet du potentiel zêta

Quand deux particules de charges identiques se rapprochent, les atmosphères de contre-ions qui les entourent s'interpénètrent. La concentration d'ions entre les surfaces augmente par rapport à celle de la solution, ce qui induit une force répulsive de nature osmotique. D'après la théorie DLVO, cette force répulsive est proportionnelle au carré du potentiel zêta. Cette théorie semble très bien se confirmer puisque la contrainte d'écoulement de suspensions d' α-alumine est parfaitement proportionnelle à l'inverse du carré du potentiel zêta (Fig. 2). La contrainte d'écoulement se définit comme la contrainte minimale de cisaillement à appliquer à un matériau pour le faire s'écouler : elle correspond à la transition entre un état « solide », généralement caractérisé par une certaine élasticité, et un état liquide, caractérisé par une certaine viscosité apparente apparente. La contrainte d'écoulement est proportionnelle à la fois au nombre de liaisons entre particules par unité de volume et à l'intensité des forces attractives de ces liaisons. Elle est maximale lorsque le potentiel zêta s'annule, comme ceci est parfaitement illustré par la Fig. 1 et la Fig. 3. Seules les interactions attractives de Van der Waals sont alors opérantes.

Effet du pH

Lorsque le pH de la suspension s'écarte du PIE, la contrainte d'écoulement décroît de façon parabolique (Fig. 3) au fur et à mesure que l'intensité du potentiel zêta augmente, qu'il soit positif ou négatif, et que la force répulsive osmotique augmente. Lorsque ces forces répulsives deviennent supérieures aux forces attractives de Van der Waals, les particules sont dispersées et la contrainte d'écoulement disparaît. Cette évolution de la rhéologie de part et d'autre du pH est symétrique à l'évolution de la stabilité des suspensions diluées. La Fig. 4 montre la vitesse de coagulation des particules d'hématites en fonction du pH à concentration en électrolyte fixée. La vitesse maximale d'agrégation est atteinte au voisinage du PIE de l'oxyde. C'est aussi à ce pH que la vitesse de sédimentation est la plus grande : dès que l'on s'éloigne de ce pH, les particules sont dispersées et restent longtemps en suspension.

Effet du sel

Lorsqu'un sel est ajouté dans une suspension de particules d'oxyde, l'intensité du potentiel zêta diminue (Fig. 1). Par conséquent, les forces répulsives de nature osmotique diminuent et l'attraction nette entre particules augmente. La couche diffuse est comprimée, permettant aux particules de se rapprocher suffisamment pour que les interactions attractives de Van der Waals soient importantes. Pour les pH éloignés du PIE, la vitesse d'agrégation des suspensions diluées augmente avec la concentration en électrolyte, jusqu'à devenir égale à celle observée au PIE (Fig. 4). Pour les suspensions concentrées et pour les pH éloignés du point isoélectrique, la

contrainte d'écoulement augmente (Fig. 5). Curieusement, elle diminue au voisinage du PIE avec l'augmentation de la concentration en sel (Fig. 5). Ce dernier comportement est le signe d'une répulsion structurelle de courte portée, liée à la présence d'ions, d'une autre nature que la force répulsive osmotique. Cette autre interaction répulsive constitue une barrière d'approche des particules à courte distance générée par la présence d'une couche d'ions adsorbés sur les surfaces qui empêchent les particules de venir en contact.

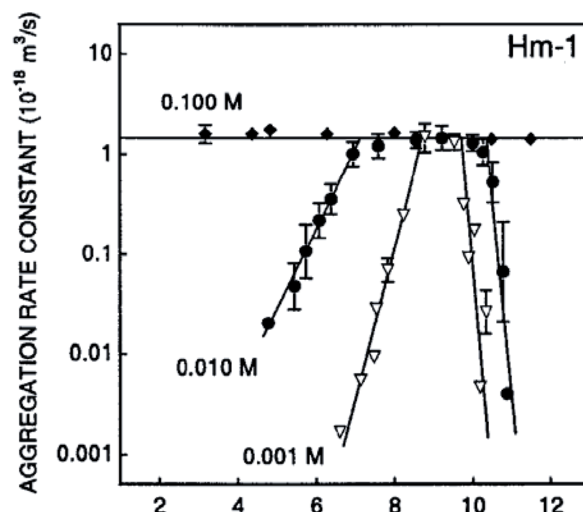


Fig. 4 – Constantes de vitesse absolue d'agrégation de particules d'hématite en fonction du pH pour différentes concentrations de $NaNO_3$. D'après Schudel et al. (1997).

Effet de la nature de l'électrolyte

Ces répulsions à courte distance dépendent de la nature de l'ion. D'après le modèle des ions et des surfaces structurants ou brisants (Bérubé et de Bruyn, 1968 ; Dumont, 1990a), ces interactions à courtes distances sont d'autant plus grandes que la pénétration des ions dans la couche d'eau adsorbée à la surface (couche compacte de Stern) est faible. Ces ions provoquent alors une plus grande barrière physique à l'approche des particules. En pratique, les ions qui induisent les répulsions à courte distance les plus fortes sont ceux dont les propriétés de structuration de l'eau sont différentes de celles des surfaces. Ainsi pour l'α-alumine (Fig. 6) qui possède des surfaces structurantes, la contrainte d'écoulement au voisinage du PIE est plus faible en présence des gros cations faiblement hydratés et faiblement structurants de césium et de potassium qu'en présence des petits cations fortement hydratés de sodium et de lithium. La même tendance est observée pour des pH éloignés du PIE. En effet, les interactions répulsives à longue portée sont aussi plus faibles lorsque l'ion pénètre dans la couche de Stern, l'ion diminuant alors fortement le potentiel zêta. Sur toute la gamme de pH, la contrainte d'écoulement de suspension d'alumine décroît selon la séquence Li > Na > K > Cs.

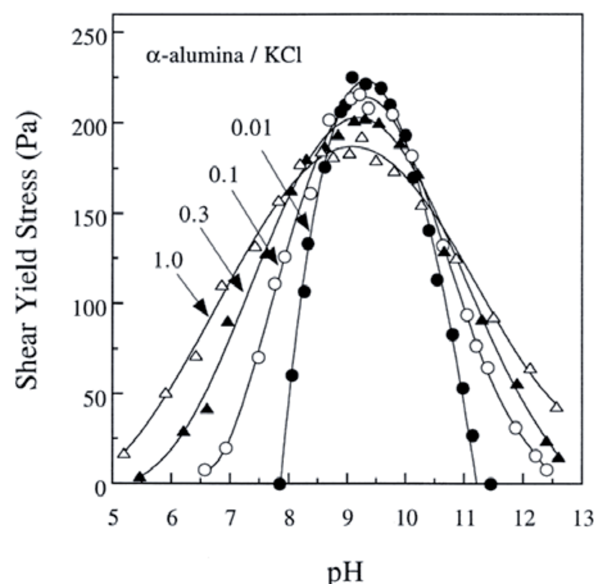


Fig. 5 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du carré du pH, tracées pour différentes concentration en mol.L^{-1} de KCl. D'après Johnson et al. (2000).

Comportement anormal de la silice

Les forces d'hydratation répulsives à courte portée sont à l'origine du comportement « anormal » de la silice (Franks, 2002 ; Allen et Matijevic, 1969). Au voisinage de son PIE, situé autour de pH 2, la silice forme des suspensions stables, même en présence de solutions salines concentrées, et coagule au-delà de pH 5-6 : plus le pH s'écarte du PIE, plus la quantité de sel nécessaire pour provoquer la coagulation est faible. Ces comportements sont inversés par rapport à ceux des oxydes métalliques présents dans les sols (gibbsite, hématite, goethite, ferrihydrite, lépidocrocite). Pour la silice, les ions qui pénètrent plus facilement dans la couche compacte de Stern sont les ions brisants : la séquence est inversée par rapport aux oxydes à PIE élevé. Pour la contrainte d'écoulement, la séquence Li > Na > K > Cs devient Cs > K > Na > Li (Fig. 7). Le maximum se décale vers les pH élevés, car le PIE de la silice se décale avec la concentration en sel, et ceux d'autant plus que le cation est structurant.

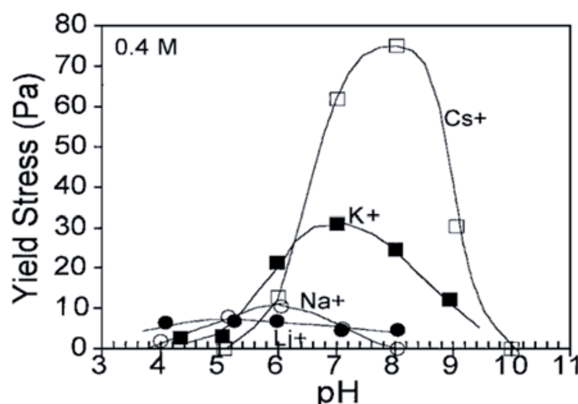


Fig. 7 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées de silice en fonction du pH, tracées pour plusieurs solutions de chlorures (concentration 1,0 M). D'après Franks (2002).

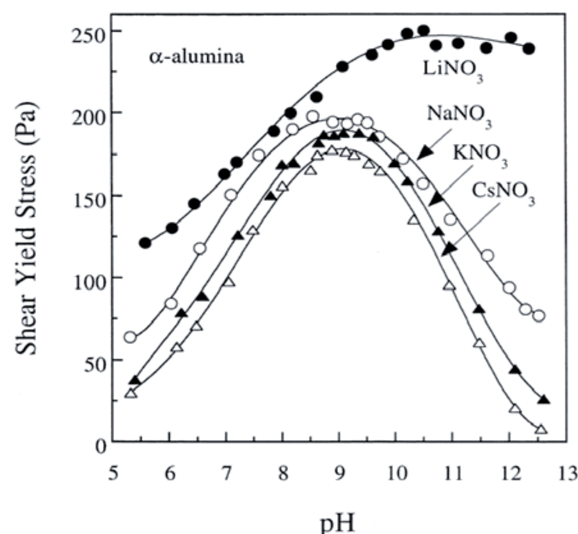


Fig. 6 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du pH, tracées pour plusieurs nitrates de cations monovalents différents (concentration 1,0 M). D'après Johnson et al. (2000).

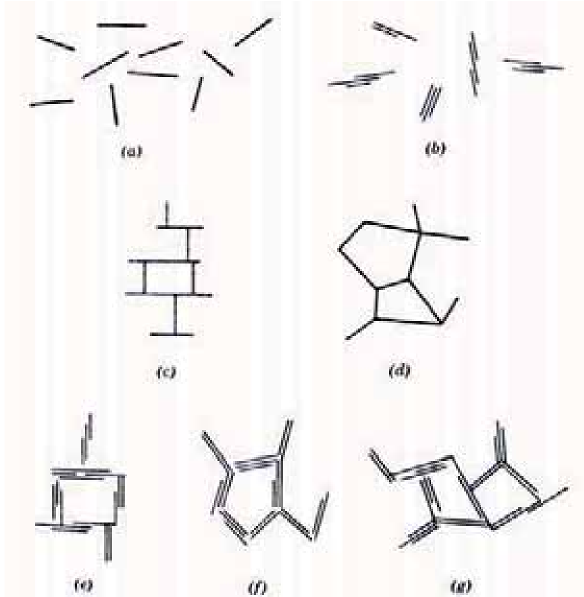


Fig. 8 – Différents modes d'associations des particules argileuses en suspension. Avec la terminologie introduite par Van Olphen : (a) « Dispersé » et « défloculé ». (b) « agrégé » et « défloculé » (association face-face). (c) « Floculé » bord-face et « dispersé ». (d) « Floculé » bord-bord et « dispersé). (e) « Floculé » bord face et « agrégé ». (f) « Floculé » bord-bord et « agrégé ». (g) « Floculé » bord-face et bord-bord et « agrégé ». D'après Van Olphen (1963).

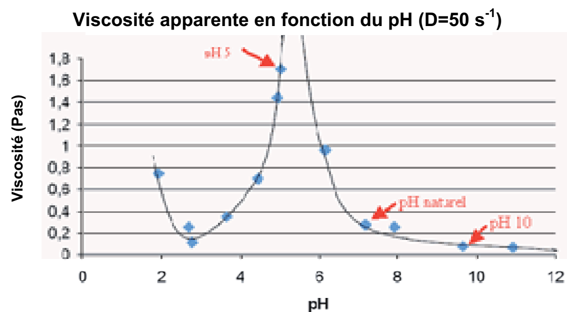


Fig. 9 – Viscosité apparente apparente (à vitesse de déformation imposée de 50 s^{-1}) en fonction du pH d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns. Les boues à pH 5 et pH 10 sont représentées en image sur la Fig. Fig. 11 et la Fig. 12.

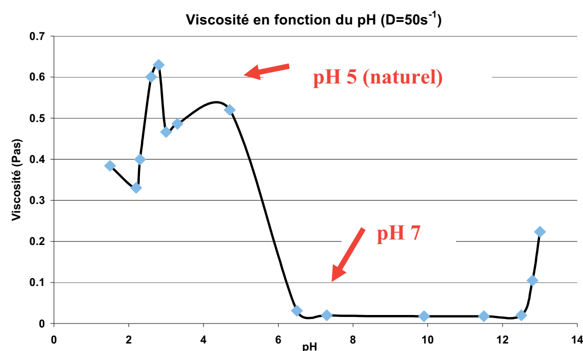


Fig. 10 – Viscosité apparente apparente (à vitesse de déformation imposée de 50 s^{-1}) en fonction du pH d'une boue de terre de Bretagne (France) tamisée à 200 microns. Les boues à pH 5 et pH 10 sont représentées en image sur la Fig. Fig. 13 et la Fig. 14.

3.2. Interactions argile-argile

Un mélange saturé d'argile et d'eau forme une boue. Selon la quantité et le type d'argile qu'elle contient, cette boue peut être un fluide visqueux, une gelée élastique ou une glaise plastique (Van Damme et al. 1991). Le comportement visqueux, élastique ou plastique de la boue dépend de la nature des interactions entre particules et de la manière dont elles s'agencent dans l'espace. Ces interactions et cette organisation spatiale des particules d'argiles peuvent radicalement changer en fonction de la nature des ions et molécules dissous dans la phase liquide. Chaque boue d'argile est un milieu diphasique (Van Damme, 2002), comprenant une phase solide et une phase liquide. Cette phase liquide est la parfaite image en négatif de la phase solide : elle est aussi complexe et son influence sur les propriétés des matériaux obtenus est aussi importante. Par exemple, au niveau structural, à la diversité de tailles de grains correspond la diversité de tailles de pores. Au niveau chimique, les substances les plus solubles libèrent dans la phase liquide des ions qui interagissent avec les argiles et contrôlent les propriétés des matériaux obtenus. En particulier, les variations d'acidité, mesurée par le pH, et de salinité, mesurée par la force ionique, modifient considérablement la viscosité apparente apparente [1] des terres naturelles pour des teneurs en eau identiques. Ces variations de viscosité apparente apparente sont généralement décrits par 3 modes d'associations différents des argiles : l'état dispersé, où les particules se repoussent et où la viscosité apparente apparente est minimale, l'état agrégé de type château de carte, où les particules sont agrégées par les bords et les faces et où la viscosité apparente apparente est maximale, et enfin l'état agrégé compact, où les particules sont agrégées par les faces et où la viscosité apparente apparente diminue à nouveau (Van Olphen, 1963).

Différents modes d'association

Les oxydes sont des systèmes plus simples que les argiles parce qu'ils sont « binaires » : soit les particules se repoussent et elles sont dispersées, soit elles s'attirent et elles sont coagulées. Les argiles se différencient des oxydes parce qu'elles peuvent s'associer de plusieurs façons différentes. En raison de la présence simultanée sur la particule de charges variables sur les bords et de charges permanentes sur les faces, il existe un état dispersé mais plusieurs états floculés. Cette complexité entraîne un flou dans la terminologie employée pour qualifier les états où les particules sont associées. Ainsi, les plus grands spécialistes de la science colloïdale des argiles emploient les termes agrégés, floculés ou coagulés avec des sens différents.

Pour Lagaly (Abend et Lagaly, 2000) et Theng (Theng, 1979), le mot *coagulé* désigne une dispersion déstabilisée par des sels tandis que le mot *floculé* désigne une dispersion déstabilisée par des polymères. Cette distinction est courante dans le domaine du traitement des eaux, où les particules colloïdales en suspension sont séparées de l'eau par les procédés dits de « coagulation-floculation ». Dans un premier temps, les particules coagulent sous l'action d'un sel de métal trivalent qualifié de coagulant (alun, sulfate de fer, etc.) pour former des flocs de petite taille. Dans un deuxième temps, ces flocs sont consolidés et agrandis par ajout d'un polymère qualifié de floculant.

Pour Van Olphen (Van Olphen 1963), les mots *floculé* et *agrégé* permettent de distinguer la manière dont les particules peuvent s'associer selon trois liaisons différentes : face-face, bord-face ou bord-bord. *Floculé* indique une association de type bord-face ou bord-bord. *Agrégé* indique une association de type face-face et peut être employé indifféremment pour désigner l'*agrégation* de plusieurs plaquettes ou le nombre de feuillets *agrégés* dans une particule. L'inverse de la floculation, c'est-à-dire la dissociation de

[1] En mécanique des fluides, la viscosité apparente désigne la capacité d'un fluide à s'écouler. En langage courant, on utilise aussi le terme de fluidité. Lorsque la viscosité apparente augmente, la fluidité diminue.

particules liées par une liaison bord-face ou bord-bord, est qualifiée de *défloculation*. L'inverse de l'agrégation, c'est-à-dire la division d'un *agrégat* de type face-face en lamelles plus fines, est qualifié de *dispersion.* A partir de cette terminologie, Van Olphen distingue 7 modes d'association différents dans les suspensions d'argile, représentés sur la Fig. 8. Dans la suite du document, les termes *agrégé, floculé, coagulé, déstabilisé* d'une part et *défloculé, dispersé, stabilisé* d'autre part seront utilisés indifféremment, sans faire appel aux définitions introduites par Theng, Lagaly et Van Olphen. Le type de liaison sera explicitement mentionné si besoin. Malgré la subtilité et la richesse des distinctions de Van Olphen, les grandes différences de viscosité apparente apparente des boues d'argiles en fonction de la constitution chimique de la solution aqueuse (pH, force ionique, etc.) sont généralement interprétées selon 3 modes d'association seulement : l'état dispersé, l'état floculé de type bord-face surnommé en *château de carte*, l'état agrégé de type face-face surnommé en *bande*. Les principales relations entre les propriétés d'écoulement et les interactions entre particules peuvent être résumées ainsi :

- la viscosité apparente apparente augmente lorsque des liaisons de type bord-face ou bord-bord se forment (et inversement)
- la viscosité apparente apparente diminue lorsque des liaisons de type face-face se forment (et inversement)

Effet du pH

Comportement d'argiles naturelles

La courbe ci-contre (Fig. 9) représente l'évolution de la viscosité apparente apparente en fonction du pH d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns. Le pH naturel de la terre est 7,2. Il est augmenté par ajout d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) et diminué par ajout d'acide nitrique (HNO_3) dans l'eau pure. Les variations de viscosité apparente apparente obtenues sont spectaculaires : à pH 5, la boue est plastique (Fig. 11), alors qu'à pH 10, elle est quasiment liquide (Fig. 12). Les quantités d'hydroxyde d'ammonium et d'acide nitrique ajoutées sont pourtant extrêmement faibles (de l'ordre de 0,3% par rapport à la masse de terre sèche). A pH naturel, la terre présente une viscosité apparente apparente intermédiaire. La courbe ci-contre (Fig. 10) est celle obtenue pour une terre de Bretagne (France) également tamisée à 200 microns. Le pH naturel de la terre est de 5. Il a été augmenté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) et diminué par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) dans l'eau pure. Entre pH 5 (Fig. 13) et pH 7 (Fig. 14), la chute de viscosité apparente apparente est telle que celle-ci devient trop faible pour pouvoir être mesurée (valeur proche de 0). Au pH naturel, la terre n'a pas atteint sa limite de plasticité alors qu'elle est liquide à pH 7, avec seulement 0,1% d'hydroxyde de sodium par rapport à la masse de terre sèche. Il est intéressant de constater ici que, à pH naturel, la viscosité apparente apparente de la terre est proche du maximum. L'allure de ces courbes est similaire à celles obtenues par (Benna et al., 1999) pour les boues de trois smectites (argiles gonflantes) sodiques purifiées (HP, GP et WP) (Fig. 17). Dans les 5 cas (terre du Dauphiné, terre de Bretagne, smectites sodiques purifiées HP, GP, WP), 3 faits sont observés :

- un pic de viscosité apparente apparente en milieu légèrement acide (entre pH 3 et pH 6)
- une chute brutale de viscosité apparente apparente en milieu légèrement basique, aux alentours de pH 8-10
- une chute de viscosité apparente apparente en milieu très acide, aux alentours de pH 1-3



Fig. 11 – Boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns à pH 5.



Fig. 12 – Même boue que sur la figure précédente à pH 10.



Fig. 13 – Boue de terre à pisé terre de Bretagne (France) tamisée à 200 microns à pH naturel (5).



Fig. 14 – Même boue que sur la figure précédente à pH 7.

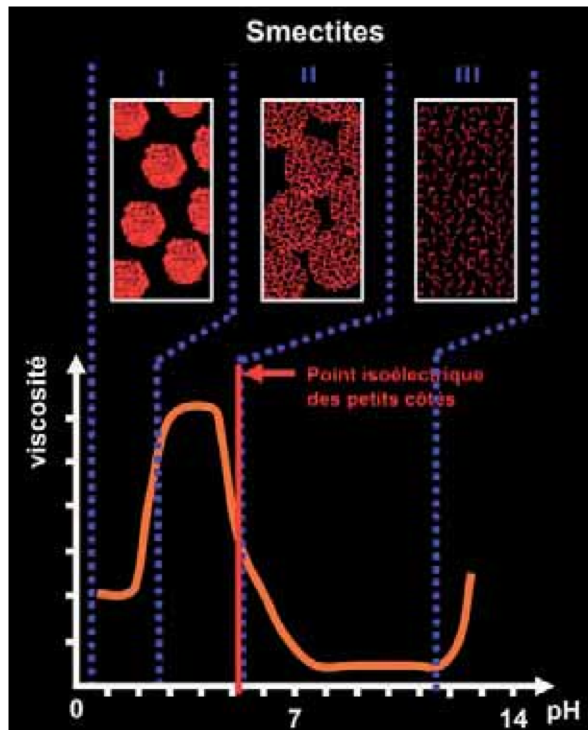


Fig. 15 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente apparente en fonction du pH d'une boue d'argile et des différents états d'agrégation des particules d'argile correspondants. Le pic de viscosité apparente apparente (zone II) correspond à la formation d'agrégats très poreux en château de cartes (liaisons bord-face), la baisse de viscosité apparente apparente en milieu légèrement basique (zone III) correspond à l'état dispersé, la baisse de viscosité apparente apparente en milieu très acide (zone I) correspond à la formation d'agrégats faiblement poreux (liaisons face-face).

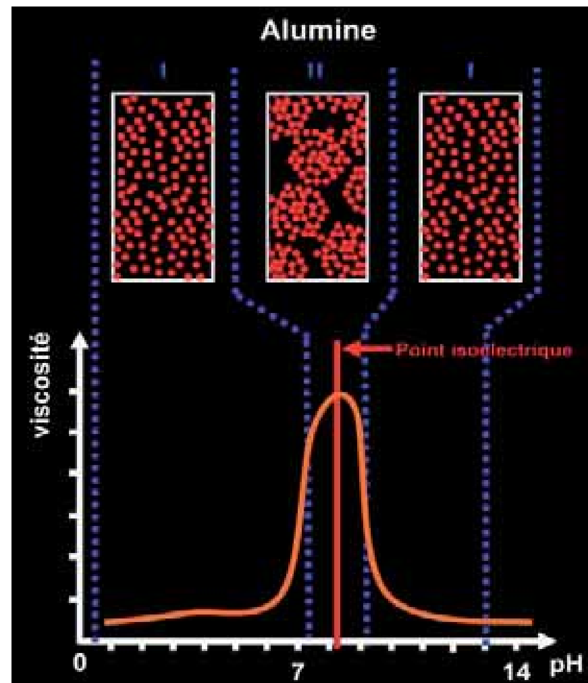


Fig. 16 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente apparente en fonction du pH d'une boue de particules d'alumine colloïdale et états de dispersion correspondants. Le pic de viscosité apparente apparente (zone II) correspond à l'état floculé, aux alentours du point isoélectrique (pH 9 pour l'alumine). La baisse de viscosité apparente apparente en milieu acide et en milieu très basique (zone I) correspond à l'état dispersé.

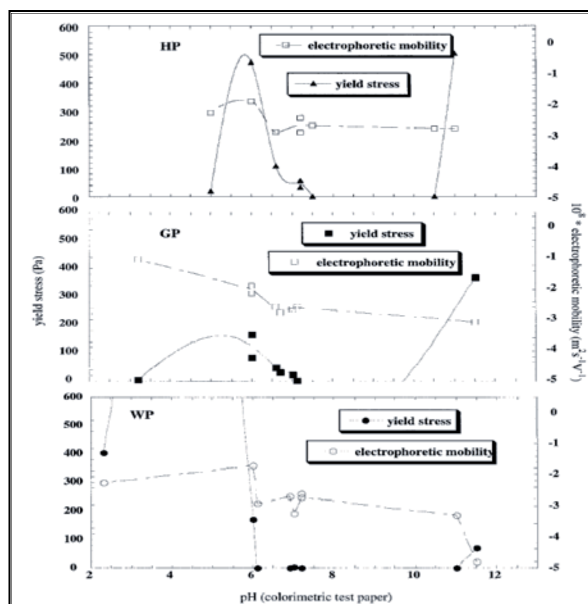


Fig. 17 - Variation de la contrainte d'écoulement et de la mobilité électrophorétique de 3 dispersions de smectites sodiques purifiées en fonction du pH. HP : échantillon de bentonite provenant du sud-est de la Tunisie. GP : échantillon de bentonite provenant du sud-ouest de la Tunisie. WP : échantillon de bentonite provenant de Wyoming aux USA. D'après Benna et al. (1999).

Comparaison avec des argiles pures

En première approche, ce type de comportement rhéologique (Fig. 15) semble relativement similaire à celui de dispersions colloïdales de particules d'alumine (Al_2O_3) pour lesquelles un pic de viscosité apparente apparente (Fig. 16) se produit au pH correspondant au point isoélectrique PIE (ou point de charge nulle PCN). Cependant, une différence fondamentale entre les argiles et des particules d'alumine provient du fait que les faces principales des plaquettes d'argile présentent une charge négative permanente indépendante du pH, alors que la charge de surface de l'alumine est essentiellement dépendante du pH : charge positive en milieu acide à pH inférieur au PIE et charge négative en milieu basique à pH supérieur au PIE. Les bords des particules de smectite portent également une charge dépendante du pH (positive en milieu acide, négative en milieu basique). Bien qu'ils ne représentent souvent qu'une très faible fraction de la surface totale, leur importance est capitale puisque la variation de leur charge électrique est en grande partie responsable des grandes variations de viscosité apparente apparente observées lorsque le pH varie. Un élément particulièrement intéressant dans le travail de (Benna et al., 1999) est de montrer que le point isoélectrique des petits côtés des particules de smectite n'est pas situé au sommet du pic de seuil d'écoulement, mais légèrement après, entre pH 6 et 8 environ (Fig. 17). En somme, contrairement aux oxydes d'aluminium, dans le cas des argiles, le pic de seuil d'écoulement ne correspond pas au point isoélectrique des petits côtés.

Les variations de viscosité apparente de boues de smectites en fonction du pH sont intimement liées aux différentes manières dont les particules s'organisent dans l'espace, autrement dit à leur état de dispersion (Van Olphen 1963; Tombacz et Szekeres, 2004, 2006 ; Abend et Lagaly, 2000). Trois différents états de dispersion sont nécessaires pour expliquer les variations observées (Fig. 15) :

1. à pH légèrement acide (pH 3 – 6), zone II (Fig. 15), en dessous du point isoélectrique des bords des particules, les bords sont positifs et les faces négatives (Fig. 18). D'autre part, la faible concentration en électrolytes implique une répulsion entre les grandes faces négatives (Fig. 19). Les argiles forment des agrégats en château de carte (Fig. 20) qui se lient exclusivement selon des associations bord-face. Ce mode d'agrégation correspond au pic de viscosité apparente puisque ces agrégats, extrêmement poreux, piègent une grande partie de l'eau utilisable pour liquéfier le mélange (Fig. 21).
2. à pH légèrement basique, zone III (Fig. 15), au-delà du PIE_{bord}, les bords et les faces sont négatives (Fig. 18, 19, 20 et 21). Les particules se repoussent et sont dispersées. La viscosité apparente chute brutalement.
3. à pH très acide (pH 1-3), zone I (Fig. 15), les bords sont positifs et les faces sont négatives comme dans le premier cas. Cependant la forte concentration en électrolyte, due d'une part à la grande quantité d'HCl dans la solution et d'autre part à l'attaque partielle des minéraux (libération de cations divalents et trivalents), implique une attraction entre les faces négatives et une diminution des forces attractives entre bords positifs et faces négatives. La structure en château de carte s'effondre et il se forme des agrégats plus compacts que les premiers. Ce mode d'agrégation, qui piège moins d'eau au sein des agrégats, conduit à une viscosité apparente plus faible que dans le cas de l'agrégation en château de carte.

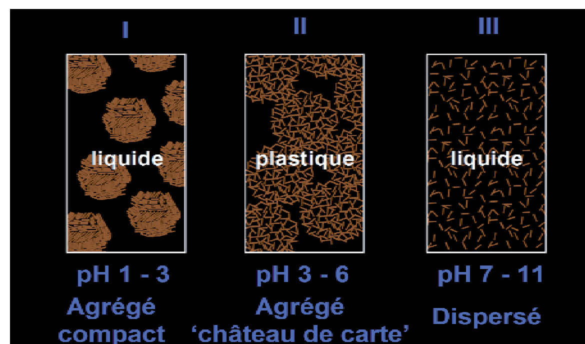


Fig. 20 – 3 organisations spatiales différentes des argiles.

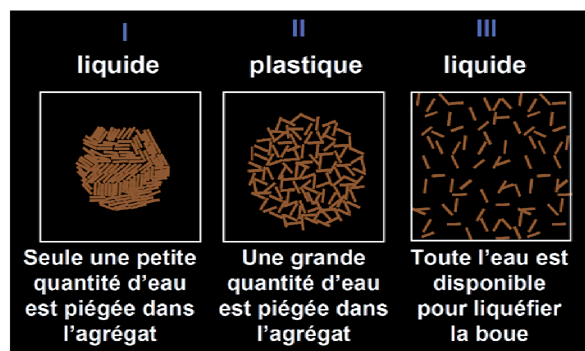


Fig. 21 – Effet des 3 organisations spatiales sur la viscosité apparente.

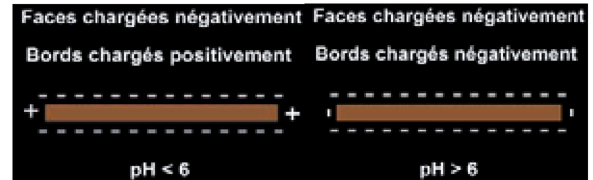


Fig. 18 – Les plaquettes d'argiles portent généralement une charge négative permanente sur les faces et une charge variable sur les bords, positive en dessous du point isoélectrique des bords, négative au-dessus. La valeur du PIE_{bord}, donnée ici à titre indicatif à pH 6, n'est pas communément admise et fait encore l'objet de débats. Pour la kaolinite, la situation est peut-être différente : une face à charge variable, une face à charge permanente, des bords à charge variable.

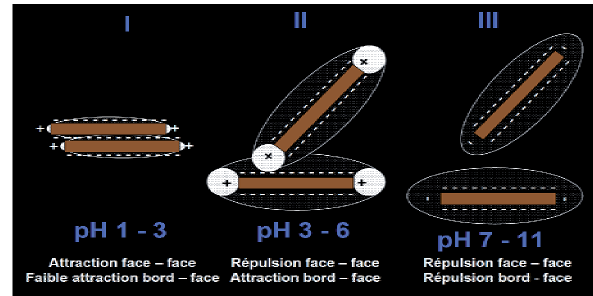


Fig. 19 – 3 modes d'association différents des plaquettes d'argile. A pH légèrement acide (cas II), les bords sont positifs, ce qui conduit à une attraction bord-face. Les couches diffuses, très étendues, créent une répulsion entre les faces. A pH basique (cas III), les bords sont négatifs et les particules sont dispersées. A pH très acide (cas I), la forte concentration en électrolyte ainsi que la dissolution de l'argile, qui libère des cations trivalents, compriment fortement la couche diffuse : l'attraction entre surfaces de charges opposées diminue, celle entre surfaces de même charge augmente.

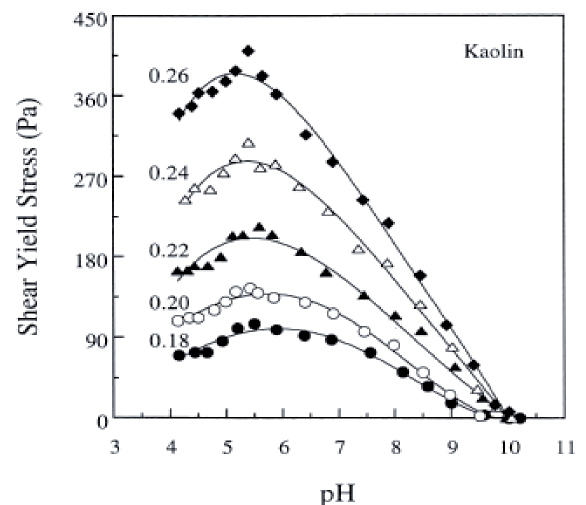


Fig. 22 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées de kaolinite en fonction du pH, tracées pour différentes fractions volumiques solides. D'après Johnson et al. (2000).

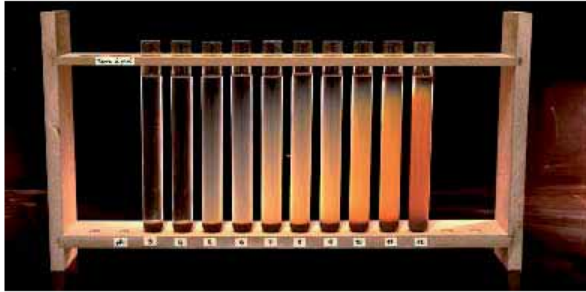


Fig. 23 – **Stabilité de suspensions d'argile de la terre à pisé du Dauphiné (France) en fonction du pH. Valeurs du pH de gauche à droite : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Le comportement anormal à pH 3 et 4 met en évidence l'existence d'un état coagulé, qui sédimente rapidement, mais ne correspond pas au maximum de viscosité apparente, situé à pH 5 (voir Fig. 9).**

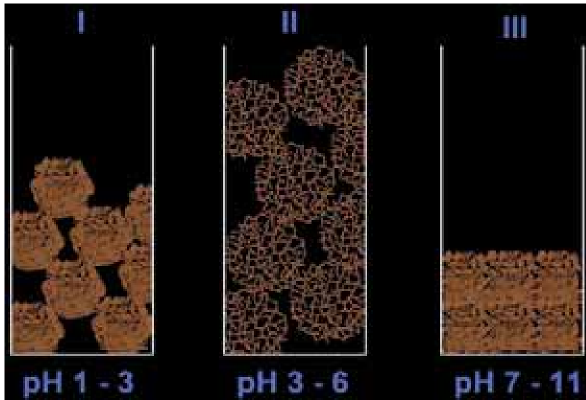


Fig. 24 – **Représentation schématique de la hauteur de sédimentation pour les 3 modes d'association différents.**

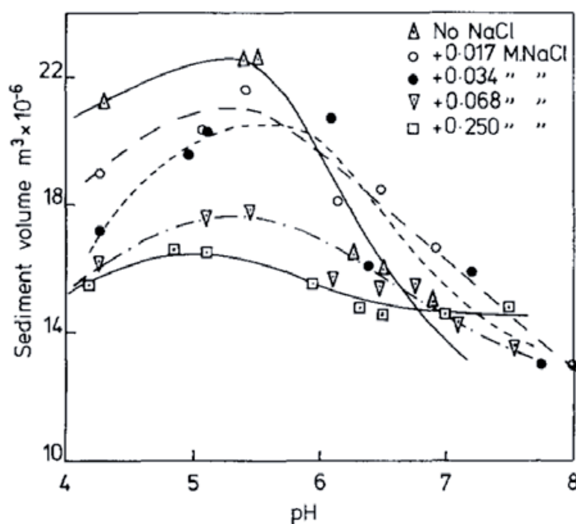


Fig. 25 – **Effet du pH et du NaC1 sur le volume des sédiments de suspensions de Porcelaine. Le maximum entre pH 5-6 correspond au pic de viscosité apparente des suspensions concentrées (Fig. 22). D'après Melton et Rand (1977b).**

Pour comparaison, la Fig. 16 est une représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente d'une dispersion colloïdale d'alumine. Elle permet de comparer les différences de comportement rhéologique entre les smectites et l'alumine. Dans le cas de l'alumine, il n'y a que deux états de dispersion :

- coagulé, au voisinage du point de charge nul, vers pH 9 (les forces de Van der Waals agglomèrent les particules)
- dispersé, à pH acide (les surfaces sont chargées positivement et se repoussent) et à pH basique (les surfaces sont chargées négativement et se repoussent)

Dans le cas des argiles, il y a 3 états de dispersions :

- agrégé de type château de carte (zone II)
- dispersé (zone III)
- agrégé « compact » (zone I)

Dans cette description, l'association en château de carte désigne aussi bien des interactions de type bord-face que de type bord-bord, correspondant respectivement au mode c et au mode d de Van Olphen. Il n'existe pas d'études ayant mis en évidence de manière expérimentale l'existence d'un type d'association plutôt que l'autre, bien que l'hypothèse ait été soulevée (**Rand et Melton, 1977 ; Melton et Rand, 1977a**). On peut cependant imaginer qu'un empilement en château de carte de type bord-bord conduise à des agrégats contenant des porosités encore plus grandes qu'un empilement en château de carte de type bord-face. Cependant, Van Olphen lui-même ne fait pas appel à ces subtiles différences pour donner une interprétation aux différences de viscosité apparente observées avec le pH et la concentration en sel.

Différences entre argiles et oxydes

Comme les smectites, les kaolinites (Fig. 22) présentent un pic de viscosité apparente pour des pH légèrement acides (autour de pH 5-6). Il semble donc que le raisonnement précédent soit aussi valable pour cette argile. A ce stade, il est intéressant de rappeler les différences entre oxydes et argiles. Toutes les propriétés colloïdales des oxydes sont centrées autour de leur Point de Charge Nulle, qui peut être considéré comme un Point Isoélectrique. Dans le cas des argiles, le Point Isoélectrique (pH où les particules en suspension s'immobilisent dans un champ électrique) n'est pas un Point de Charge Nulle : le PIE des argiles représente le pH où la charge négative permanente équilibre la charge positive variable. Très souvent, ce PIE n'existe pas car la charge positive variable n'est jamais suffisante pour contrer la charge permanente des argiles. Les PIE les plus élevés relevés dans la littérature pour la kaolinite sont de 3-4 environ. Le pic de viscosité apparente ne correspond donc pas au PIE des argiles. Il ne correspond pas non plus au PIE des bords, puisque d'après de nombreux auteurs (**Rand et Melton, 1977 ; Tombacz et Szekeres, 2004, 2006 ; Abend et Lagaly, 2000 ; Benna et al., 1999**), ce PIE_{bord} est supérieur ou égal à 6. Dans le cas des oxydes, le pic de viscosité apparente correspond au pH où la vitesse de coagulation et de sédimentation des suspensions est maximum : de part et d'autre de ce pH, les particules forment des suspensions stables qui sédimentent lentement. Cette symétrie n'est pas observée avec les argiles (Fig. 23) : si à pH basique, au-delà du pic de viscosité apparente (Fig. 9), on observe bien des suspensions stables, à pH très acide, en dessous du pic de viscosité apparente, les suspensions sédimentent rapidement. En revanche, si ces suspensions sédimentent suffisamment longtemps, on observe une correspondance entre le pic de viscosité apparente et la hauteur maximale du sédiment (**Melton et Rand, 1977b**) : Fig. 22, Fig. 24 et Fig. 25. Cela confirme l'existence d'agrégats compacts à pH très acide, qui sédimentent rapidement mais sont moins volumineux que les agrégats de type château de carte.

Comparaison des courbes de viscosité de 3 argiles différentes

Les 3 figures ci-contre montrent les courbes de contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation imposée pour 3 argiles différentes (muscovite[2] Fig. 26, montmorillonite Fig. 27a, kaolinite Fig. 27b) tracées pour 3 pH différents. Le comportement rhéologique de ces 3 argiles est globalement similaire. Vers pH 5, la viscosité apparente est maximale, ce qui confirme l'existence d'une structure en château de carte. A ce pH, la boue présente d'ailleurs un très grand seuil d'écoulement, lié à l'existence d'un réseau de particules interconnectées en château de carte et à son effondrement au fur et à mesure que l'écoulement progresse. Lorsque le pH augmente jusqu'à pH 7-8, le seuil d'écoulement disparaît et la viscosité apparente chute : les particules sont dispersées et l'écoulement est presque newtonien. Les kaolinites semblent cependant beaucoup plus sensibles aux variations de pH : l'écart entre la courbe de contrainte de cisaillement à pH 5,3 et celle à pH 7,25 est beaucoup plus grand dans le cas de la kaolinite (Fig. 27b) que dans celui de la muscovite (Fig. 26) et de la montmorillonite (Fig. 27a). Les boues de kaolinite semblent donc beaucoup plus efficacement basculées de l'état plastique à l'état liquide lorsque le pH varie. Tombacz et Szekeres, 2006 observent d'ailleurs que les suspensions de kaolinite vers ces pHs forment d'énormes flocs par rapport aux montmorillonites (Fig. 28). Les plaquettes épaisses de kaolinite présentent des bords positifs plus larges que les fines lamelles de montmorillonite. De plus la face octaédrique de la kaolinite, comme les bords, portent des charges positives à pH acide. Le ratio de charges variables/charges permanentes plus grand des kaolinites explique leur plus grande sensibilité aux variations de pH.

Thixotropie et antithixotropie

Les Fig. 27a, pour la montmorillonite, et Fig. 27b, pour la kaolinite, font apparaître les variations de contrainte de cisaillement à la montée, c'est-à-dire lorsque la vitesse de déformation augmente, et à la descente, lorsque la vitesse diminue. Une hystérésis marquée apparaît vers pH 5 et s'estompe vers pH 7-8. Cela signifie qu'à pH 5, les boues sont *thixotropes* : leur viscosité apparente change en fonction de leur histoire. Une lecture attentive du sens des flèches, indiquant le sens de la montée et de la descente, révèle un résultat surprenant. Pour la montmorillonite, la viscosité apparente est plus faible à la descente qu'à la montée, ce qui, intuitivement, est compréhensible. Tandis que l'inverse est observé pour la kaolinite. La montmorillonite est *thixotrope* tandis que la kaolinite est *antithixotrope*. Pour les montmorillonites, à pH acide, un réseau de fines lamelles assemblées par des liaisons bord-face se forment et présentent des propriétés élastiques, comme un solide, tant que la contrainte appliquée est inférieure au seuil d'écoulement. Au-delà, le réseau est rompu graduellement au fur et à mesure de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Lors de la redescente, ce réseau ne peut se reformer instantanément. Ainsi de plus faibles viscosités apparentes sont mesurées sur les courbes descendantes que sur les courbes montantes. Selon Tombacz et Szekeres (2006), le comportement antithixotrope de la kaolinite réside dans l'existence de deux types de liaisons à pH acide : liaisons bord (+) – face tétraédrique (-) et liaisons face tétraédrique (-) – face octaédrique (+). Les liaisons face T(-) – face O (+) sont supposées plus faibles que les liaisons bord (+) – face (-). Ainsi le cisaillement de la boue de kaolinite entraîne la rupture des liaisons face-face avant celle des liaisons bord-face. A la descente, de nouvelles liaisons bord-face peuvent se former au dépend de la reformation de liaisons face-face : la structure pleinement déployée en château de carte entraîne une hausse de la viscosité apparente.

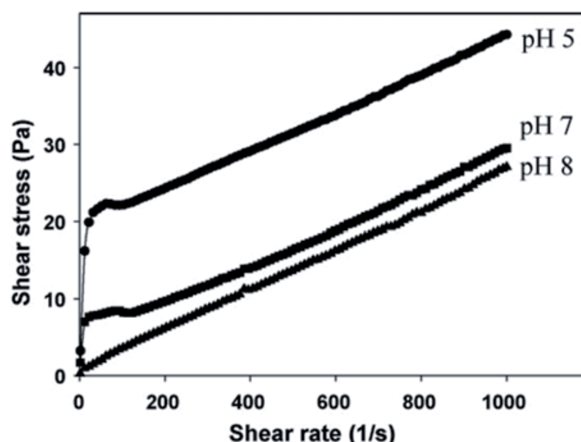


Fig. 26 – Courbes de viscosité typiques pour des suspensions de muscovite (fraction massique solide 57 wt.%) à 3 pH différents et 10^{-3} M KNO_3. D'après Nosrati et al. (2009).

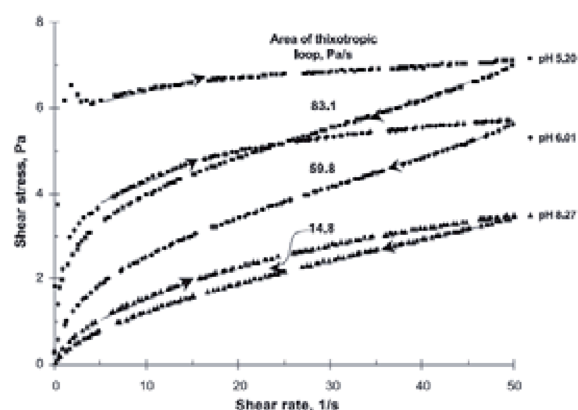


Fig. 27a – Courbes de viscosité mesurées en augmentant et en diminuant (voir sens des flèches) la vitesse de déformation pour des suspensions de montmorillonite-Na (4g/100g) à 0.01M NaCl et 3 pHs différents. D'après Tombacz et Szekeres (2004).

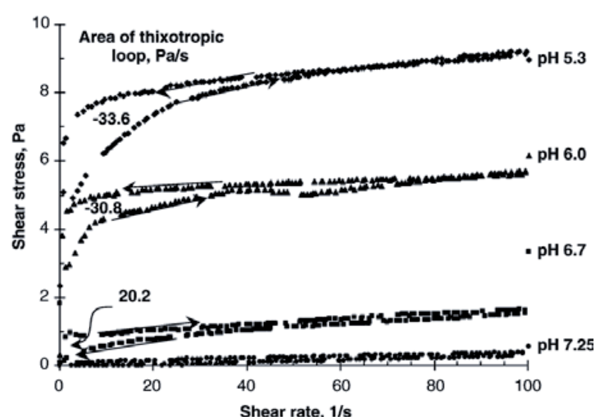


Fig. 27b – Courbes de viscosité mesurées en augmentant et en diminuant (voir sens des flèches) la vitesse de déformation pour des suspensions de kaolinite-Na (15g/100g) à 0.01M NaCl et 3 pHs différents. D'après Tombacz et Szekeres (2006).

[2] L'illite fait partie de la famille des micas, dont la muscovite est un des principaux représentants.

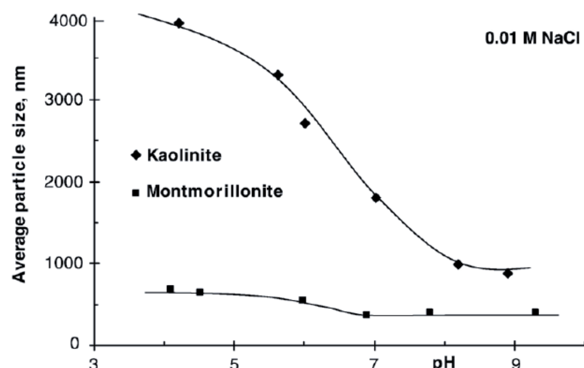


Fig. 28 – **Comparaison de l'influence du pH sur l'agrégation de suspensions de particules de kaolinite et de montmorillonite. Mesures de diffusion dynamique de la lumière sur des suspensions diluées à 25±0.1 °C. D'après Tombacz et Szekeres (2006).**

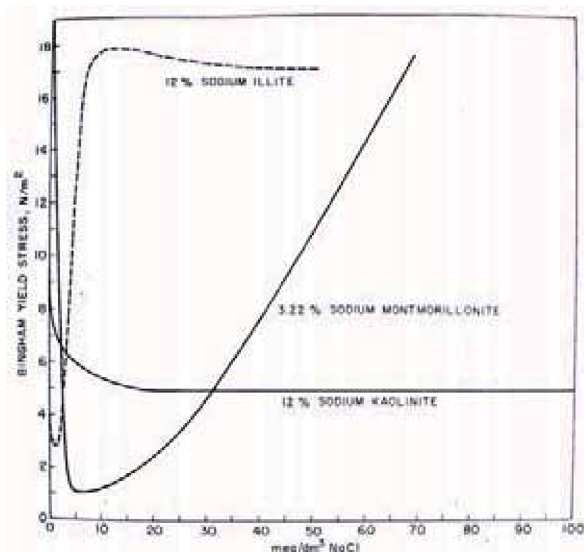


Fig. 29 – **Contraintes d'écoulement de 3 suspensions d'argiles (kaolinite, montmorillonite, illite) en fonction de la quantité de sel NaCl. Les teneurs massiques sont indiquées sur la figure. Le pH n'est pas indiqué. D'après Van Olphen (1963). On note que le comportement de la kaolinite correspond à celui observé par Rand et Melton (1977) à pH acide (Fig. 41).**

Effet du sel

L'idée centrale à retenir est que le maximum de viscosité apparente des argiles ne correspond pas à un maximum d'interactions attractives (comme dans le cas des oxydes), mais à une attraction bord-face corrélée à une répulsion face-face qui mène à une structure de type château de carte. Si le bilan devient attractif entre les faces, la structure en château de carte s'effondre et la viscosité apparente baisse. L'évolution de la viscosité apparente en fonction du pH peut s'expliquer par ces changements de microstructures. Il en est certainement de même pour l'évolution de la viscosité apparente à un pH donné en fonction de la quantité de sel (NaCl) ou d'un autre électrolyte (Van Olphen, 1963 ; Abend et Lagaly, 2000 ; Tombacz et Szekeres, 2004 ; Tombacz et Szekeres, 2006 ; Rand et Melton, 1977).

Première interprétation de Van Olphen

Van Olphen (1963) fut le premier à interpréter les variations de viscosité apparente et de contrainte d'écoulement des argiles en fonction de différents modes d'association entre bords et faces des particules d'argile. Le seuil d'écoulement d'une boue de montmorillonite sodique (Fig. 29) en fonction de la concentration en sel varie de la manière suivante :

1. haute viscosité apparente en l'absence de sel
2. chute de la viscosité apparente pour de faibles ajouts de sel
3. pic de viscosité apparente lorsque la teneur en sel augmente
4. nouvelle baisse de la viscosité apparente pour de très fortes teneurs en sel (non représentée sur la Fig. 29)

Le pH n'est pas précisé, mais Van Olphen (1963) considère que les bords sont chargés positivement. Voici son raisonnement :

1. En l'absence d'électrolytes, les couches diffuses des bords et des faces sont suffisamment bien développées pour empêcher l'association des particules sous l'effet des forces de Van der Waals. Toutefois, grâce aux charges opposées des bords et des faces, des liaisons bord-face se forment : la viscosité apparente et le seuil d'écoulement sont élevés.
2. En présence d'une faible quantité de sel, les deux couches diffuses sont comprimées. Les attractions bord-face et les répulsions face-face diminuent simultanément. La structure en château de carte s'effondre et la contrainte d'écoulement est considérablement réduite.
3. Lorsque la quantité de sel dans la suspension augmente encore, les couches diffuses sont comprimées davantage. Les forces de Van der Waals entre bords et faces accroissent ce qu'il reste de l'attraction de charges opposées, et l'équilibre entre l'attraction bord-face et la répulsion face-face devient à nouveau favorable à la formation d'une structure en château de carte.
4. A très forte concentration en sel, le seuil d'écoulement diminue à nouveau, en raison de la formation de liaisons face-face.

   La 2ème et la 3ème assertion semblent contradictoires, dans la mesure où la même cause (la compression des couches diffuses), produit des effets opposés (la rupture puis la reconstruction de la structure en château de carte).

Gel répulsif

Abend et Lagaly (2000) étudient les comportements visco-élastiques de plusieurs montmorillonites sodiques purifiées en fonction de la concentration en sel (NaCl) à pH 6,5 (Fig. 30). Ils introduisent un autre raisonnement que celui de Van Olphen à partir d'une nouvelle notion : celle de *gel répulsif*.

1. En solution extrêmement diluée en sel (concentrations de NaCl inférieures à 1 mmol/L - Fig. 30), les feuillets individuels ou les paquets de quelques feuillets sont entourés d'une couche diffuse épaisse de contre-ions et se repoussent les unes les autres. A partir de 1% de montmorillonite environ, les répulsions entre particules et l'épaisseur de la couche diffuse sont telles qu'elles limitent les mouvements de translation et de rotation des particules, qui présentent alors un certain degré d'orientation parallèle : un seuil d'écoulement apparaît. A partir de 3-3,5% de montmorillonite, le mélange s'épaissit et se présente sous la forme d'un gel : au repos, des propriétés élastiques apparaissent. Ce type de gel, totalement contre-intuitif, est appelé *gel répulsif*. La nature répulsive de ce gel est confirmée par le fait que les suspensions diluées, à pH et concentration en sel équivalents, restent stables et ne floculent pas.
2. Lorsque de faibles quantités de sel sont ajoutées (entre 5 et 10 mmol/L de NaCl - Fig. 30), le seuil d'écoulement et la viscosité apparente décroissent, en raison de la compression de la couche diffuse : les particules peuvent à nouveau se mouvoir les unes par rapport aux autres et le mélange se fluidifie (le seuil d'écoulement, la viscosité apparente et l'élasticité diminuent).
3. Si la quantité de sel augmente encore (au-delà de 10 mmol/L de NaCl - Fig. 30), un gel se forme à nouveau, qui conduit à l'augmentation du seuil d'écoulement, de la viscosité apparente et du module d'élasticité. La formation de ce nouveau gel est sans doute liée à l'apparition d'interactions attractives de type bord-face, tandis que les interactions entre les faces reste répulsives : une structure en château de carte se forme. Toutefois Abend et Lagaly (2000) ne trouvent pas d'explication claire à propos de la formation des liaisons bord-face.
4. Si la quantité de sel augmente encore, les répulsions entre faces finissent par devenir attractives. Le réseau de particules est contracté et rompu, des agrégats distincts se forment. Avec la disparition du gel attractif, le seuil d'écoulement, la viscosité apparente et le module élastique baisse à nouveau.

Un flou existe dans le raisonnement de Abend et Lagaly (2000) lié au pH (6,5) auquel sont réalisés les mesures de viscosité apparente et de contrainte d'écoulement. A ce pH, il est difficile de savoir si les bords sont négatifs, positifs ou neutres, car la position exacte du PIE_{bord} n'est pas clairement définie. La nature des liaisons bord-face fait ainsi l'objet de nombreuses hypothèses dans l'article de Abend et Lagaly (2000). Une question délicate est de savoir, dans le cas où les bords seraient négativement chargés, pourquoi l'ajout de sel crée une situation attractive entre bords et faces négatifs avant qu'une même situation attractive soit opérante entre les faces négatives.

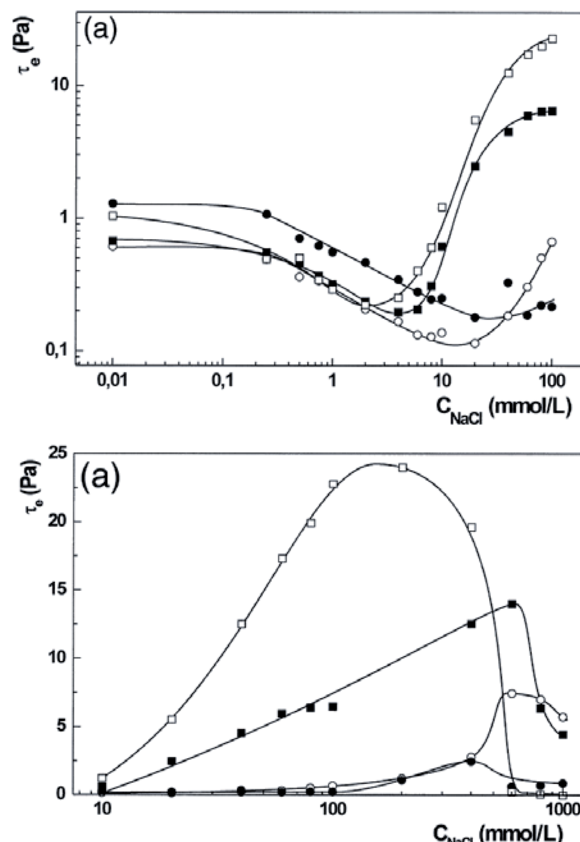


Fig. 30 – Contraintes d'écoulement de différentes suspensions de montmorillonite-Na (2% w/w) en fonction de la quantité de sel NaCl. Haut : faibles concentrations en sel. Bas : fortes concentrations en sel. D'après Abend et Lagaly (2000).

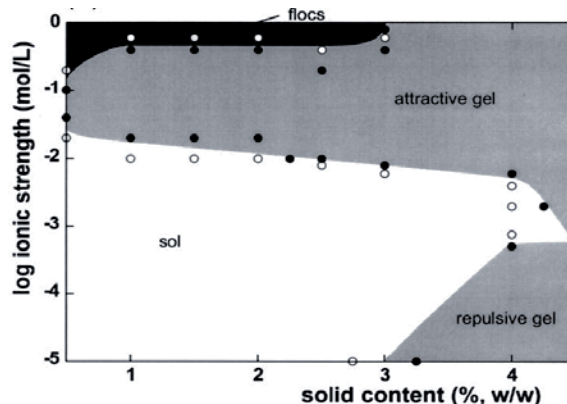


Fig. 31 – Diagramme de transition de phase sol-gel d'une montmorillonite sodique à pH 6,5 en fonction de la teneur en argile et de la concentration en sel (force ionique). Lorsque la teneur en argile est faible, les suspensions diluées obtenues se présentent soit sous la forme d'une suspension stable, notée sol, soit sous la forme d'un sédiment, noté flocs. Lorsque la teneur en argile est suffisante, les suspensions concentrées obtenues forment des gels, présentant des propriétés élastiques importantes (Fig. 32). A une teneur en argile donnée, la phase dans laquelle se trouve la suspension dépend de la quantité de sel. Il est étonnant de remarquer que lorsque la teneur en sel est minimale et que les particules se repoussent, il se forme des *gels répulsifs*. D'après Abend et Lagaly (2000).

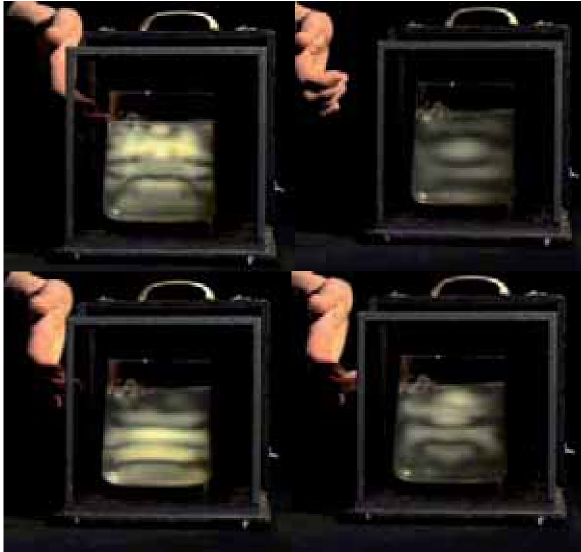


Fig. 32 – Mise en évidence de l'élasticité d'un gel de laponite (argile 2 :1 synthétique gonflante) dans un faisceau de lumière polarisée. L'onde de choc est rendue visible car la compression locale du réseau aligne les particules en formation de type en bande qui diffracte la lumière.

Les courbes d'écoulement du gel répulsif ne montrent aucune hystérésis (courbe A), alors que l'hystérésis est importante pour le gel attractif (courbe C). Ce dernier présente donc un caractère thixotrope marqué. Il possède également un seuil d'écoulement plus important. Le seuil d'écoulement traduit la résistance de la structure de particules interconnectées, qui finit par se rompre en agrégats de plus en plus petits au fur et à mesure que l'écoulement s'intensifie, ce qui lui confère un caractère rhéofluidifiant. Lorsque la vitesse de cisaillement diminue, le gel attractif ne se reforme pas instantanément, d'où son caractère thixotrope : pour une même vitesse de cisaillement, il est plus fluide à la montée qu'à la descente. Pour des concentrations en sel situées entre le gel répulsif et le gel attractif (courbe B), la boue beaucoup moins visqueuse présente un écoulement presque newtonien. Le caractère non thixotrope du gel répulsif (courbe A) traduit l'absence de réseau interconnecté entre particules. Son caractère répulsif est par ailleurs confirmé par le fait que l'ajout de dispersant augmente son seuil d'écoulement et son élasticité.

Débordement de la couche diffuse des faces sur celle des bords

Tombacz et Szekeres (2004) remarquent que des montmorillonites et des kaolinites sodiques à pH 4 ne coagulent pas en l'absence de sel (Fig. 34). A ce pH, ces deux argiles présentent pourtant des surfaces chargées positivement (bords pour les montmorillonite, bords et faces octaédriques pour les kaolinites) : elles devraient donc s'agréger et coaguler. Mais la coagulation ne se produit qu'au-delà d'une très faible concentration en sel : de l'ordre de 10 mmol/l pour la montmorillonite et de 1 mmol/l pour la kaolinite. Pour expliquer ce résultat, Tombacz et Szekeres (2004) font appel à une notion introduite par Secor et Radke (1985) : le débordement de la couche diffuse des faces sur celle des bords (Fig. 35 et Fig. 36). En l'absence d'électrolyte, la couche diffuse des bords positifs est masquée par l'atmosphère très étendue de contre-ions des faces négatives. A pH acide, tout se passe comme si les particules était intégralement chargées négativement : elles restent dispersées. Lorsque la concentration en sel augmente, les couches diffuses sont comprimées et celles des bords positifs émergent : des liaisons bord-face se forment et les particules coagulent.

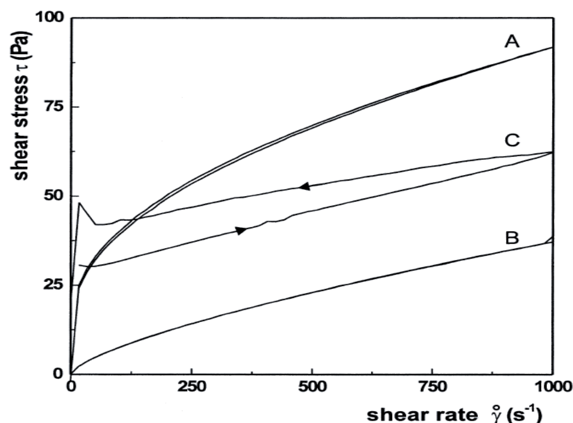


Fig. 33 – Contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation pour des suspensions de montmorillonite-Na (4,5% w/w) pour 3 concentrations en sel différentes. A : 1 mmol/l NaCl (gel répulsif). B : 10 mmol/l NaCl (état dispersé). C : 400 mmol/l NaCl (gel attractif). D'après Abend et Lagaly (2000).

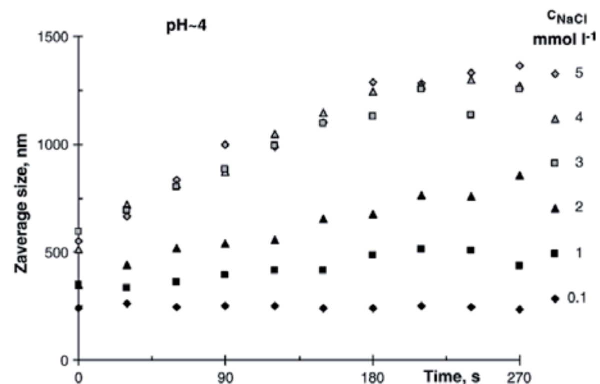


Fig. 34 – Augmentation de la taille des agrégats en fonction du temps, mesurée par diffusion dynamique de la lumière, pour des suspensions de kaolinite à pH 4 tracées pour différentes teneurs en sel. Pour la plus faible concentration en sel (0,1 mmol/l) la taille des agrégats n'évolue pas, alors que les bords chargés positivement devraient être attirés par les faces négatives. D'après Tombacz et Szekeres (2006). En revanche, les différences entre les propriétés du gel répulsif et du gel attractif sont clairement visibles sur la Fig. 33.

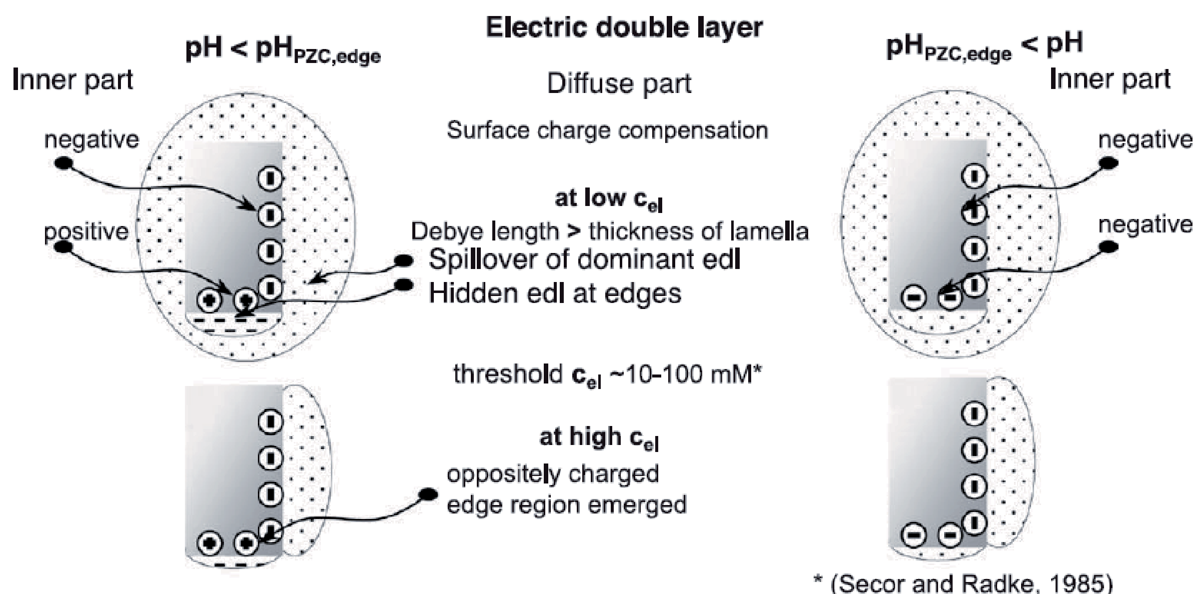


Fig. 35 – Représentation schématique des doubles couches dominantes et cachées autour d'un feuillet de montmorillonite en fonction du pH et de la concentration en électrolyte. A pH acide, en dessous d'une certaine concentration en sel, les charges positives sont « invisibles ». D'après Tombacz et Szekeres (2004).

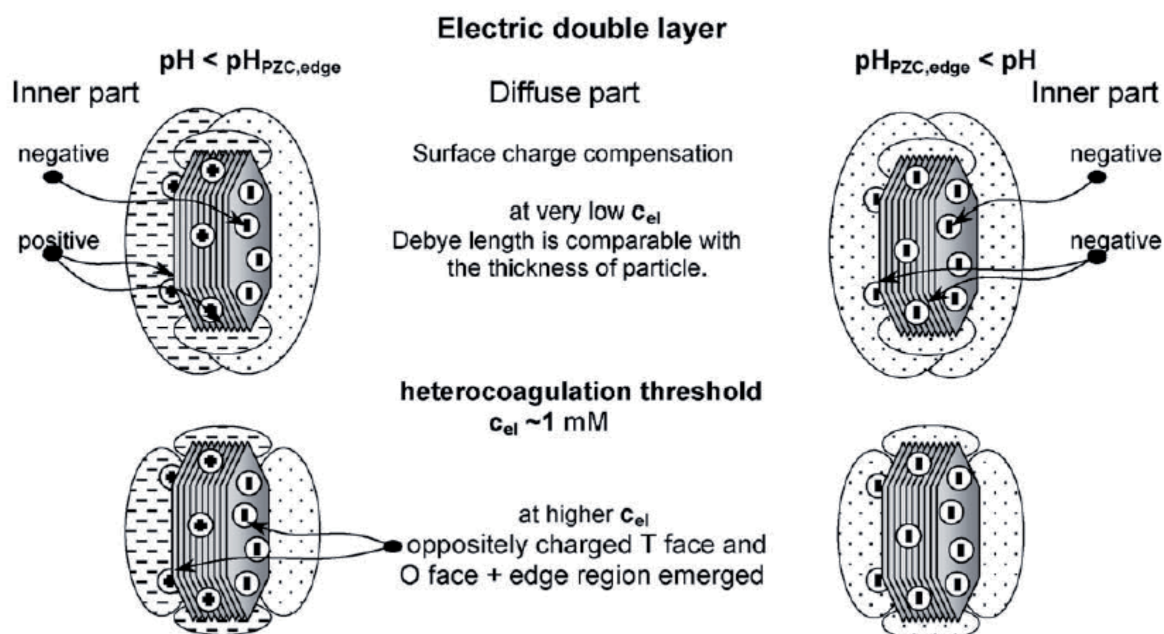


Fig. 36 – Représentation schématique des doubles couches dominantes et cachées autour d'une plaquette de kaolinite en fonction du pH et de la concentration en électrolyte. A pH acide, en dessous d'une certaine concentration en sel, les charges positives sont « invisibles ». D'après Tombacz et Szekeres (2006).

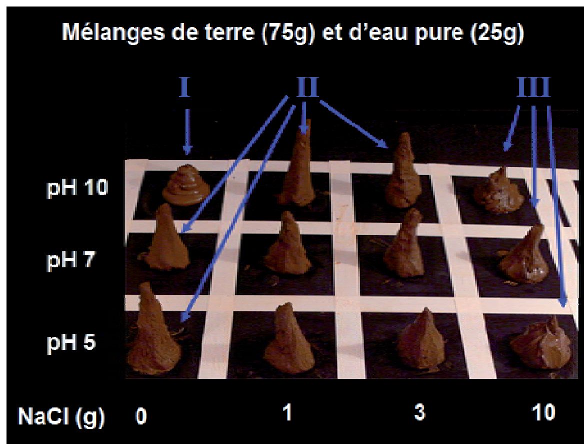


Fig. 37 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité apparente pour 3 pH différents d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns, en fonction de la quantité de sel NaCl ajoutée. Chaque boue est un mélange de 75 g de terre sèche et de 25 g d'eau pure auquel ont été ajouté 0, 1, 3 ou 10 g de sel. En bleu sont représentés les types d'agrégation correspondants : dispersé de type I, agrégé de type II (château de carte), agrégé de type III (en bande).



Fig. 38 – Gros plan sur les cases pH 10 – 0 g NaCl, pH 10 – 1 g NaCl, pH 10 – 10 g NaCl du tableau de la figure précédente.



Fig. 39 – 3 états de dispersion correspondant aux 3 images de la figure précédente. Gros plan sur les cases pH 10 – 0 g NaCl, pH 10 – 1 g NaCl, pH 10 – 10 g NaCl du tableau de la figure précédente.

Il est intéressant d'analyser le raisonnement de Abend et Lagaly (2000) à la lumière des résultats de Tombacz et Szekeres (2004, 2006).

1. Si à pH 6.5, les bords des montmorillonites sont légèrement positifs, on comprend mieux l'existence d'un gel répulsif en l'absence de sel : les bords positifs ne peuvent pas se lier aux faces négatives car ils sont masqués par la couche diffuse très épaisse des faces.
2. De faibles ajouts de sel libèrent les particules du gel répulsif mais ne suffisent pas pour faire « apparaître » les bords positifs : la viscosité apparente chute.
3. Lorsque la quantité de sel augmente encore, la couche diffuse des faces est suffisamment comprimée pour que les bords positifs émergent : la viscosité apparente augmente.
4. La viscosité apparente rechute pour de très grandes concentrations en sel lorsque le bilan entre faces devient attractif.

Comportement d'une terre naturelle

L'existence de gels répulsifs est peu probable pour des terres naturelles, puisque l'existence de ces derniers est conditionnée par un degré de pureté et une quasi-absence d'électrolytes dans la solution, incompatibles avec les systèmes impurs souvent riches en ions multivalents que constituent les terres à bâtir. Sur la Fig. 37 sont représentées, de manière schématique et grossière, les différences de consistance de quelques boues de terre à pisé du Dauphiné tamisée à 200 microns et à teneur en eau identique (75 g de terre pour 25 g d'eau pure) en fonction de la quantité de sel NaCl pour 3 pH différents. Pour une faible quantité de sel (pH 10 - 1 g NaCl), il y a attraction bord-face et répulsion face-face (agrégation de type château de carte) : l'effet est le même que pour une faible quantité de HCl (pH 5 – 0 g de sel – voir aussi Fig. 9). La viscosité apparente est maximale. Une plus grande quantité de sel (pH 10 - 3 et 10 g NaCl) induit une attraction face-face et l'effondrement de la structure en château de carte : l'effet est le même que pour une grande quantité de HCl (pH 2,7 sur Fig. 9), la viscosité apparente diminue. La boue est « liquide » mais fortement agrégée. A l'œil nu, on peut discerner des « grumeaux » (pH 10 – 10g NaCl sur Fig. 38) et la boue est beaucoup moins onctueuse que dans l'état dispersé (pH 10 - 0 g NaCl sur Fig. 38). On observe également de l'eau qui « dégorge » à la base de la boue très salée (pH 10 – 10g NaCl sur Fig. 38), comme si elle était expulsée des agrégats d'argile trop compacts. Les 3 boues de la Fig. 38 possèdent 3 microstructures différentes représentées sur la Fig. 39 : état dispersé en l'absence de sel, agrégé en château de carte en présence de sel, agrégé compact pour des très fortes teneurs en sel.

Hypothèse de la liaison bord-bord et détermination du PCN_{bord}

Le seuil d'écoulement dépend du nombre de liaisons entre particules et de l'énergie nécessaire pour briser chacune de ces liaisons. Une modification de l'un de ces deux paramètres entraîne une variation de ce seuil d'écoulement. L'étude du seuil d'écoulement permet ainsi d'établir des hypothèses sur la nature des liaisons en fonction du pH et de la concentration en sel. Rand et Melton (1977) partent du constat que les liaisons face-face ne peuvent exister en dessous d'une forte concentration en sel et font l'hypothèse de l'existence de liaisons bord-bord. Il est important de remarquer que le raisonnement de Rand et Melton (1977), présenté dans ce qui suit, se fonde sur l'idée de plaquettes de kaolinite chargées négativement à la fois sur les faces tétraédriques et sur les faces octaédriques qui prédominait à l'époque. Ce raisonnement demeure pourtant intéressant.

Pour de faibles teneurs en sel, les variations du seuil d'écoulement de la kaolinite en fonction du pH peuvent être expliqués par 3 états de dispersion ne faisant pas intervenir la liaison face-face (Fig. 40) :

1. aux pH inférieurs au Point de Charge Nulle des bords (PCN_{bord}), les liaisons sont de type bord (+) –face (-).
2. au voisinage du PCN_{bord}, les liaisons sont de type bord-bord (coagulation entre surfaces non chargées).
3. aux pH supérieurs au PCN_{bord}, les particules se repoussent et sont dispersées.

A pH acide, l'attraction électrostatique entre bords positifs et faces négatives permet aux particules de se rapprocher suffisamment pour que les forces de Van der Waals deviennent également opérantes et s'ajoutent à la première. Ainsi, l'énergie nécessaire pour briser une liaison de ce type est sans doute supérieure à celle d'une liaison de type bord-bord, qui se forme au voisinage du PCN_{bord} et pour laquelle la force attractive provient uniquement des forces de Van der Waals. Lorsque la structure en château de carte de type bord-face est pleinement déployée, le seuil d'écoulement est supérieur à celui d'une structure en château de carte de type bord-bord qui prédomine aux pH voisins du PCN_{bord}.

Lorsque la teneur en sel augmente, et tant qu'elle ne dépasse pas la concentration critique de coagulation des faces, les couches diffuses des bords et des faces sont comprimées simultanément. Cette compression a 3 conséquences :

1. La répulsion diminue entre surfaces de même charge et les particules peuvent se rapprocher à des distances suffisamment faibles pour que les forces attractives de Van der Waals prennent le dessus. A pH basique, des liaisons de type bord (-) – bord (-) se forment, tandis qu'à pH acide se forment des liaisons de type bord (+) – bord (+).
2. L'attraction diminue entre surfaces de charges opposées : à pH acide, les liaisons bord (+) – face (-) se défont.
3. L'interaction attractive entre surfaces non chargées reste la même (absence de couche diffuse) : au PCN_{bord}, les liaisons bord-bord restent stables.

Ces 3 effets favorisent tous la formation de liaisons bord – bord au détriment de la liaison bord-face ou de la défloculation des particules. La structure s'uniformise et, avec elle, le seuil d'écoulement : les courbes tracées pour différents pH se rejoignent au fur et à mesure que la teneur en sel augmente (Fig. 41). Si ces mêmes courbes sont tracées pour différentes concentrations en sel en fonction du pH (Fig. 42), elles se coupent au PCN_{bord}. Ainsi, selon l'hypothèse de Rand et Melton (1977), l'étude des variations de la contrainte d'écoulement en fonction du pH et de la teneur en sel permettent de résoudre une énigme cruciale : le Point de Charge Nulle des bords. Rand et Melton 1977 déterminent ainsi pour la kaolinite utilisée un PCN_{bord} de 7,3 (Fig. 41 et Fig. 42). Cette valeur est la même que celle déterminée de manière théorique par William et William (1978). Il serait particulièrement intéressant de reproduire l'expérience avec d'autres kaolinites ainsi que d'autres variétés minéralogiques d'argile. Si ces expériences étaient concluantes, cela signifierait que Rand et Melton 1977 ont mis au point la première méthode de détermination expérimentale du PCN_{bord} des argiles. Il est important de rappeler que le PCN_{bord} (ou PIE_{bord}) est une notion fondamentale pour comprendre la rhéologie des systèmes argileux, aussi centrale que le PCN des oxydes : il n'existe toujours pas de consensus sur cette question, comme en témoignent la dispersion des valeurs proposées dans la littérature.

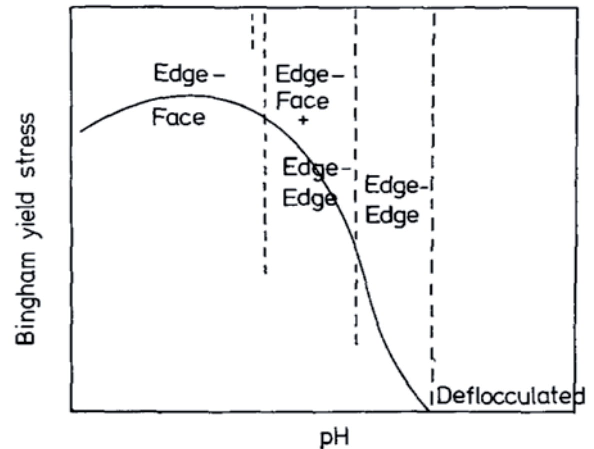


Fig. 40 – Interprétation des variations de contrainte d'écoulement en fonction du pH, basée sur l'existence de liaisons bord-face et de liaisons bord-bord. D'après Rand et Melton (1977).

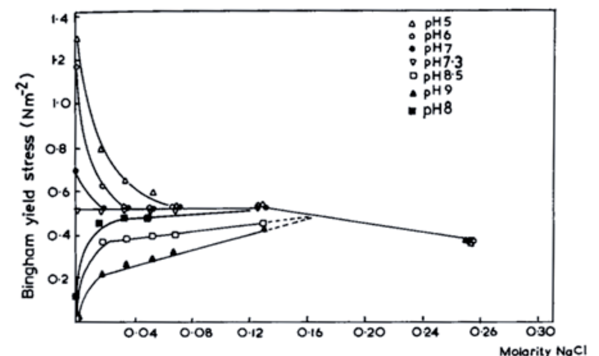


Fig. 41 – Contrainte d'écoulement de suspensions de kaolinite-Na en fonction de la concentration en sel tracés pour différents pH. D'après Rand et Melton (1977).

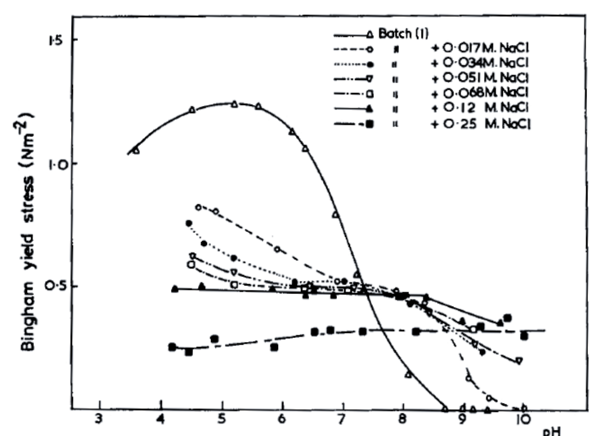


Fig. 42 – Contrainte d'écoulement de suspensions de kaolinite-Na en fonction du pH tracés pour différentes concentrations en sel. D'après Rand et Melton (1977).

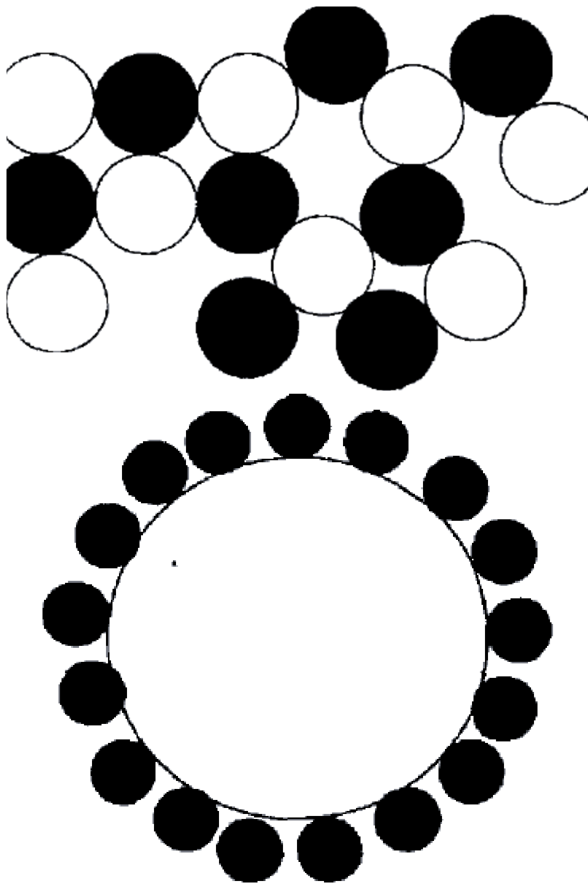


Fig. 43 – **Des particules de charges opposées coagulent et forment des suspensions instables lorsqu'elles sont mélangées en même proportion. Dans les mêmes conditions, des particules de même nature mais de tailles très différentes peuvent former des suspensions stables : les plus fines recouvrent les plus grosses, et les particules composites obtenues se repoussent. D'après** Islam et al. (1995).

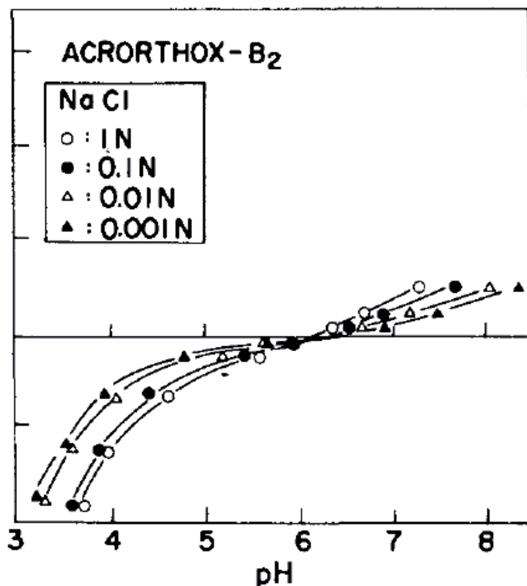


Fig. 44 – **La détermination expérimentale du Point de Charge Nulle d'une suspension d'argile est impossible car les courbes de titration potentiométrique ne se coupent pas (cf. p°X et Y). Pourtant, ce sol tropical, riche en oxyde de fer, présente un Point d'Effet de Sel Nul (cf. p°X), vers pH 6. Il se comporte comme une suspension d'oxydes, et non plus comme une suspension d'argile. Ces sols sont qualifiés de *sols à charges variables*, par opposition aux *sols à charges permanentes* des régions tempérés. D'après** Van Raij et Peech (1972).

3.3. Interactions argile-oxyde

En 1990, dans la préface de *Soils colloids and their associations in aggregates*, (De Boodt et al., 1990) Stéphane Hénin, grand agronome français du XX[ème] siècle, déclare :

> *Selon moi, la compréhension que nous avons des associations oxyhydroxydes de fer-argiles est encore largement insuffisante, et la même chose peut être dite pour les autres associations des colloïdes du sol. Mon espoir est que désormais les spécialistes de la chimie des colloïdes du sol étudient avec plus d'énergie les détails des mécanismes d'interactions entre les constituants des différents colloïdes du sol.*

20 ans plus tard, le message a malheureusement été peu suivi. Les études concernant l'association des argiles et des oxydes dans les sols sont encore disparates (Ohtsubo et al., 1991 ; Greenland, 1975 ; Goldberg et Glaubig, 1987 ; Follett, 1965 ; Yong et Ohtsubo, 1987). Cette question peut toutefois être élargie au problème de l'association de deux colloïdes aux propriétés de surface opposées (Islam et al., 1995). Que se passe t'il exactement lorsque des particules positivement chargées sont mélangées avec des particules négativement chargées ? En première approche, la réponse semble simple et immédiate : elles s'agrègent. Pourtant cette coagulation à l'échelle microscopique entre particules de charges opposées, appelée *hétéocoagulation*, peut conduire à des effets macroscopiques totalement différents selon que ces particules sont de même taille ou de taille différente (Fig. 43). Un mélange de particules de même taille et de charges opposées, en proportions équivalentes, coagulent et forment des suspensions instables. Dans les mêmes conditions des particules de même nature mais de tailles différentes peuvent produire un résultat inverse. Si les plus fines particules enrobent totalement les plus grosses, elles imposent leurs charges électriques de surface. Les suspensions des nouveaux *hétéroagrégats* ainsi formés peuvent être stables aux pHs où les plus fines particules, seules, sont stables. Ainsi de grandes plaquettes d'argile mélangées à de petits oxydes de fer donneront des matériaux très différents que de petites plaquettes d'argile mélangées à de grands oxydes de fer. Dans ce domaine, il n'est donc pas possible de généraliser des comportements rhéologiques à partir d'une simple analyse minéralogique des constituants en présence et de leurs proportions relatives. Il arrive fréquemment que dans les sols, des nanoparticules, telles que les oxydes de fer, les allophanes et les imogolites, forment des revêtements sur les plaquettes d'argile. Les charges permanentes des argiles sont alors masquées, et les propriétés de surfaces sont essentiellement régies par les charges variables des particules recouvrantes (Fig. 44). Les sols concernés par ce phénomène sont les sols tropicaux, riches en oxydes de fer et d'aluminium, mais aussi les andosols et les podsols. Les propriétés de ces sols sont si différentes des sols des régions tempérés qu'ils sont aujourd'hui regroupés sous le qualificatif de *sols à charges variables* (Qafoku et al., 2004 ; Yu, 1997 ; Theng, 1980), par opposition aux *sols à charges permanentes*. Les effets macroscopiques seront également différents si les plus fines particules, en proportion trop faible, ne recouvrent que partiellement la surface des plus grandes (Fig. 45 et Fig. 46). La surface des particules formées présente alors des zones chargées négativement juxtaposées avec des zones chargées positivement : le système flocule. Le champ des possibles est encore élargi lorsque la charge des deux particules, ou de l'une d'entre elles, varie avec le pH. L'ajout de sel peut également avoir un effet important d'une part en diminuant l'intensité des forces attractives entre particules de charges opposées et d'autre part en augmentant l'attraction entre particules de même charge. En d'autres termes, le sel tend à inverser les interactions. Les concepts de base des mécanismes d'hétérocoagulation peuvent servir de point de départ pour comprendre le comportement de duos de colloïdes naturellement présents dans la terre : argile-oxyde, argile-macromolécule, oxyde-macromolécule. D'autre part, dans la mesure où les argiles présentent des faces aux propriétés de surface opposées sur un même cristal, elles constituent, à elles seules, un cas particulier d'hétérocoagulation.

Généralités sur l'hétérocoagulation

La plupart des travaux réalisés sur la matière colloïdale ont traité le cas des dispersions ne contenant qu'une sorte de particule. Pourtant, la majorité des dispersions que l'on trouve dans la nature, ou qui sont utilisées pour diverses applications, sont des mélanges de particules dont la composition, la forme, la taille et les propriétés de surfaces sont différentes. Le terme *hétéroaggregation* (**Islam et al., 1995**) est employé pour désigner l'instabilité de ces dispersions colloïdales constituées de plus d'un type de particules. Les interactions se produisent plus efficacement entre des particules lorsque les surfaces sont différentes, que lorsque les particules sont du même type, qui est le phénomène d'*homoagrégation* ou *homocoagulation*. *Hétéroagrégation*, *hétéroassociation*, *hétérofloculation* et *hétérocoagulation* sont les termes utilisés dans la littérature scientifique pour décrire les systèmes mixtes. *Hétérocoagulation* est généralement utilisé pour désigner un contact permanent et irréversible entre particules. *Hétérofloculation* et *hétéroassociation* désignent une association temporaire et réversible, et *hétéroagrégation* est un terme général appliqué à l'agrégation de particules. Cette terminologie n'est pas suivie de manière stricte dans la littérature scientifique, et la plupart du temps le terme *Hétérocoagulation* est utilisé dans un sens général.

Dans un système contenant deux types de particules A et B, il existe trois types d'interactions : celles entre particules de même type (A-A et B-B) et celle entre particules de type différent (A-B). La théorie DLVO n'étant pas adaptée pour prédire l'évolution de ces systèmes, **Hogg, Healy et Fuerstenau (1966)** ont développé une théorie plus applicable, appelée modèle HHF. Les mélanges d'oxydes de charges opposées furent parmi les premiers systèmes étudiés. On a d'abord cru qu'ils constituaient des systèmes idéaux pour confirmer la théorie, avant que l'on découvre que des phénomènes de dissolution partielle de l'une des particules et de reprécipitation sur l'autre particule perturbaient les prédictions. Ainsi de nombreux auteurs suggèrent désormais l'utilisation de sphères de latex à charge variable, qui peuvent être produites sous la forme de particules monodisperses de taille choisie, qui peuvent présenter des Points de Charges Nulles différents et enfin qui sont beaucoup moins sensibles aux phénomènes de dissolution que les oxydes. Leurs suspensions constituent ainsi des systèmes modèles parfait pour faire le lien entre la théorie et l'expérience.

Comme cela a été évoqué précédemment, lorsque des particules possèdent des tailles similaires, les particules de charges opposées forment de gros agrégats irréguliers. Mais si la différence de taille est importante, les plus petites particules s'adsorbent sur la surface des plus grandes, et lorsque toute la surface est recouverte, les plus grandes particules deviennent similaires aux plus petites et le système mixte imite les propriétés des plus petites. Lorsque deux particules enduites des plus petites entrent en collision à cause du mouvement brownien, elles rebondissent et restent libres, formant des *hétéroagrégats* stables. Deux types d'interactions sont à considérer dans la formation de ces hétéroagrégats. La première est l'interaction attractive attendue entre particules de charges opposées. La deuxième est l'interaction répulsive latérale entre les petites particules adsorbées. Cette interaction latérale définit le degré de recouvrement : plus cette répulsion est forte, plus le nombre de particules adsorbées est faible. En augmentant la concentration en sel, il est possible d'augmenter la concentration de particules adsorbées par unité de surface.

Cela laisse envisager de nombreuses possibilités pour modifier la charge de surface de ces hétéroagrégats, et par conséquence, la stabilité globale du système.

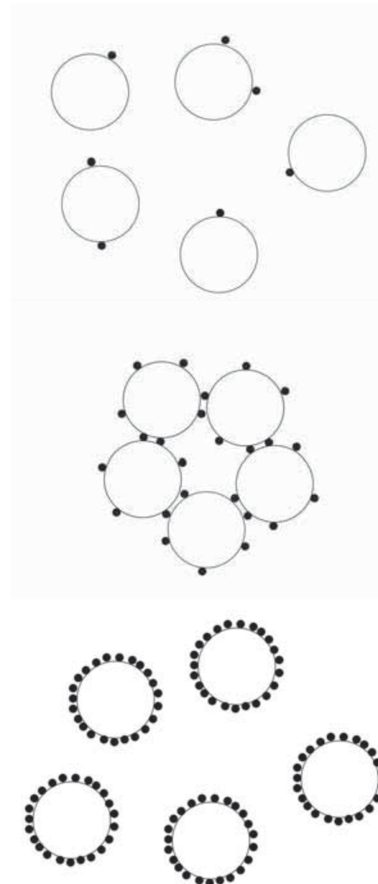


Fig. 45 – Représentation schématique de l'influence de la proportion de fines particules dans un mélange de grosses et petites particules de charges opposées. En haut : lorsque la proportion de petites particules est extrêmement faible, leur adsorption sur les plus grosses n'est pas suffisante pour neutraliser leur charge et le système reste stable. Au milieu : au-delà d'une certaine proportion de fines particules, le système est déstabilisé et les particules coagulent. En bas : si la proportion de fines particules augmente encore, les plus grosses sont totalement recouvertes et le système est stable à nouveau.

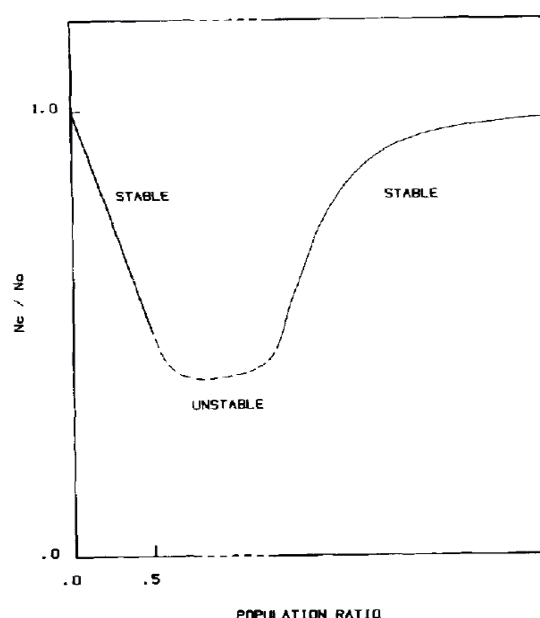


Fig. 46 – Evolution de la stabilité de suspensions mixtes de petites et de grosses particules de charges opposées en fonction de leurs proportions relatives. D'après Dumont et al. (1990b).

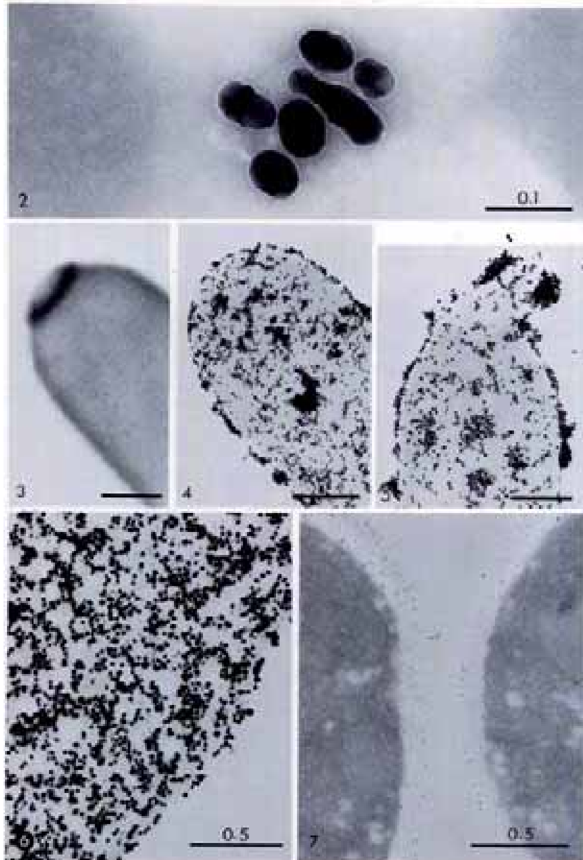


Fig. 47 – Exemple d'utilisation d'or colloïdal pour l'étude des propriétés de surface des cellules. D'après Horisberger et Rosset (1977). 2 - Particules d'or colloïdal de 30 nm de diamètre environ recouverte d'une fine couche de protéine (concanavaline), qui apparaît sous la forme d'une ligne claire. 3, 4 et 5 – Mêmes particules d'or recouvertes de cette protéïne qui s'adsorbent sur les parois cellulaires en raison de l'affinité avec un polysaccharide (mannane) présent à la surface. 6 – Adsorption d'or colloïdal sur un globule rouge.

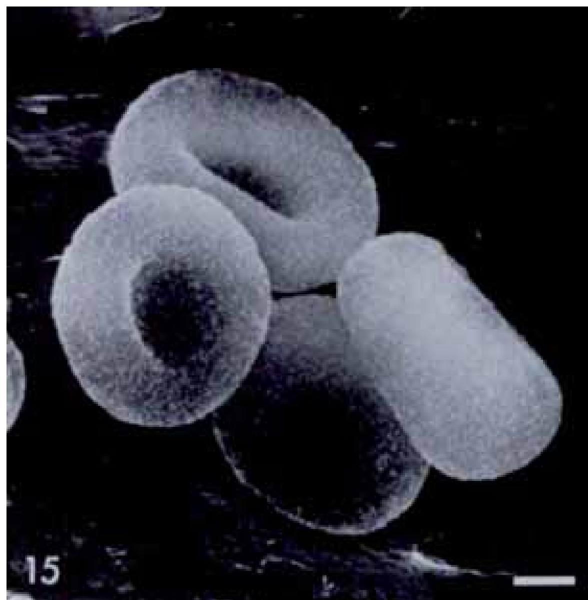


Fig. 48 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de globules rouges et permettent de visualiser leur morphologie. Les nanoparticules sont recouvertes d'une couche moléculaire d'anticorps (agglutinine) présentant une affinité marquée pour les parois des globules rouges. D'après Horisberger et Rosset (1977).

Exemples de systèmes hétérocoagulés

Or colloïdal

__Marqueur biologique__

L'hétérocoagulation de nanoparticules d'or colloïdal est une technique largement répandue en biologie pour observer des cellules et tissus en Microscopie Electronique à Balayage ou à Transmission (Horisberger et Rosset, 1977 ; Faulk et Taylor, 1971 ; Turkevich, 1985). Ce mécanisme d'hétérocoagulation est un moyen très puissant pour faire apparaître la forme des objets étudiés, mais aussi pour localiser sur la surface de ces objets des zones présentant des propriétés de surface particulières. Curieusement cette technique est peu utilisée pour mettre en évidence les différentes propriétés de surface des colloïdes minéraux du sol, tels que les argiles ou les oxydes, alors que Thiessen (1942) fut un des premiers à l'utiliser pour mettre en évidence les propriétés de surface hétérogènes de la kaolinite. L'intérêt de l'or colloïdal est sa forte densité électronique (Turkevich, 1985), qui le rend particulièrement visible en imagerie électronique. Dans l'eau, les particules d'or portent une charge négative de surface et leur stabilité est maintenue par répulsion électrostatique. L'or s'adsorbera donc préférentiellement sur les surfaces chargées positivement. Pour visualiser des sites de surfaces négatifs, il est possible de préparer des suspensions d'or colloïdal chargées positivement. L'or colloïdal peut être préparé sous la forme de particules monodispersées de diamètres choisis. Il est aussi possible de recouvrir ces nanoparticules d'or à l'aide de différents polysaccharides, protéines ou anticorps (Faulk et Taylor, 1971) et d'observer l'affinité entre ces macromolécules et différentes zones des parois cellulaires à étudier. L'or colloïdal est donc un outil puissant permettant d'avoir une visualisation directe des propriétés de surface d'une particule. Les images MET de la Fig. 47 montrent par exemple des nanoparticules d'or recouvertes d'une glycoprotéine appelée *concanavaline* présentant une grande affinité pour un polysaccharide appelé *mannane*. Les particules d'or s'adsorbent sur les parois de cellule où ce polysaccharide est présent. Un autre exemple en image MEB est montré sur la Fig. 48. L'agglutinine est un anticorps (protéine) qui, comme son nom l'indique, permet d'agréger des cellules ou des molécules organiques entre elles. Des nanoparticules d'or ont été recouvertes de cet anticorps. Elles s'adsorbent sur des globules rouges ce qui rend leur contour clairement visible à la fois en Microscopie Electronique à Transmission et en Microscopie Electronique à Balayage. Il serait intéressant d'utiliser ces techniques pour mieux comprendre l'affinité des argiles avec telle ou telle molécule, pour savoir précisément sur quelles faces cristallines ces molécules préfèrent se fixer, pour comprendre l'influence du pH ou de la force ionique sur ces interactions polymères-argiles, etc. Malheureusement, aucune expérience de ce type n'a été conduite avec les argiles.

__Oxydes de fer__

L'hétérocoagulation de nanoparticules d'or sur les oxydes de fer est étudiée pour deux raisons. Premièrement parce qu'au niveau géologique, l'or est souvent adsorbé sur les oxydes de fer dans les formations latéritiques. Deuxièmement parce que les nanoparticules d'or adsorbés sur des oxydes métalliques catalysent très efficacement certaines réactions, comme par exemple l'oxydation du monoxyde de carbone. L'hématite est considérée comme l'un des meilleurs supports. Enzweiler et Joekes (1992) ont étudié la coagulation de particules d'or négativement chargées sur l'hématite et la goethite à pH légèrement acide (5-6 environ). La Fig. 49 montre l'adsorption des particules d'or négativement chargées sur l'hématite positive. Le pH est de 6.2 et la concentration en électrolytes ($NaNO_3$) est de 0.01 M. La répartition de l'or est homogène puisque les nanoparticules sont attirées par la surface et se repoussent entre elles. La situation change radicalement lorsque la concentration en électrolyte est augmentée jusqu'à 0.1 M (Fig. 50). Les nanoparticules d'or coagulent entre elles plutôt que de s'adsorber à la surface des particules d'hématite. Lorsque la

concentration en sel augmente, l'atmosphère de contre-ions est comprimée à la fois sur les particules d'or et d'hématite. Le potentiel de Stern (potentiel zêta) diminue de +25 mV à +15 mV pour l'hématite et de -25 mV à -15 mV pour l'or. L'intensité de ces potentiels étant directement relié à l'intensité des forces attractives entre surfaces de charges opposées et à l'intensité des forces répulsives entre surfaces même charge, leur réduction a deux effets : l'énergie attractive entre l'or et l'hématite diminue, et l'énergie attractive entre les particules d'or augmente. Les énergies attractives calculées entre les nanoparticules d'or et l'hématite pour les deux concentrations en sel différentes sont tracées sur la Fig. 51. Le bilan des forces entre particules d'or et d'hématite, très attractif à 0.01 M de sel, devient presque indifférent lorsque la concentration est de 0.1 M. Inversement, le bilan énergétique entre surfaces de même charge augmente lorsque la concentration en électrolyte : la barrière énergétique baisse et le système passe d'un état répulsif à attractif. Cet exemple illustre ainsi un des concepts les plus importants de l'hétérocoagulation : de grandes quantité d'électrolytes peuvent renverser le phénomène d'hétérocoagulation entre particules chargées positivement et négativement. Le résultat est contre-intuitif puisque des surfaces négatives sont attirées par d'autres surfaces négatives plutôt que de s'adsorber sur des surfaces positives. Il est intéressant de regarder les systèmes argileux à la lumière de ce résultat. Plusieurs fois dans le chapitre précédent, ce même raisonnement a été utilisé pour expliquer la rupture de liaisons bord (+) – face (-) lorsque la concentration en sel augmente, au profit de liaisons face (-) – face (-) ou de liaisons bord (+) – bord (+). Les argiles, à pH acide, lorsque leurs bords sont positifs, sont des systèmes hétérocoagulés.

Kaolinite

Ces exemples d'hétérocoagulation utilisant l'or colloïdal ouvrent donc des perspectives non seulement pour l'étude des propriétés de surfaces des argiles et de leurs affinités avec différentes molécules mais aussi pour la compréhension des mécanismes d'interactions entre différentes faces des plaquettes d'argile. La charge des nanoparticules d'or colloïdal peut être utilisée pour adhérer sur les surfaces. Ainsi « décorées », ces surfaces peuvent être examinées avec un microscope électronique pour déterminer l'hétérogénéité de charge entre différentes faces cristallines. Dans ce but, **Thiessen (1942)** a utilisé des particules d'or chargées négativement et positivement et a montré que la charge des bords des plaquettes de kaolinite était différente de celle des faces (Fig. 52). Sur cette base, **Van Olphen (1963)** a bâti son premier raisonnement établissant un lien entre la nature des liaisons et le comportement rhéologique lorsque le pH et la force ionique varie. Par la suite plusieurs auteurs ont mis en doute le modèle de faces négatives et de bords positifs de la kaolinite, avant qu'il soit très récemment confirmé par mesure directe par microscopie à force atomique que la face octaédrique est chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu basique (**Gupta et Miller, 2010**). Ce résultat oblige à revoir de nombreuses interprétations énoncées sur la relation entre le type de liaison et la viscosité apparente des suspensions de kaolinite. D'autre part, il y a contradiction entre l'image de **Thiessen (1942)**, parfaitement claire, et la mesure directe par AFM, indiscutable. Une hypothèse pourrait être que les bords et les faces octaédriques des plaquettes de kaolinite possèdent deux Points de Charge Nulle différents. Celui des faces étant plus bas que celui des bords, **Thiessen (1942)** aurait réalisé son expérience à un pH intermédiaire. Il serait utile aujourd'hui de reproduire l'expérience de **Thiessen (1942)** avec des suspensions de kaolinites et d'or préparées à différents pH, afin de lever le voile sur cette question et de confirmer les mesures AFM. Pour d'autres argiles, telle que la smectite, l'or colloïdal peut mettre en évidence par visualisation directe les subtiles propriétés de surface des bords, comme par exemple l'influence de la salinité sur le débordement de la couche diffuse des grandes faces qui masque les charges positives, comme cela a été suggéré par **Secor et Radke (1985)** et **Tombacz et Szekeres (2004)**.

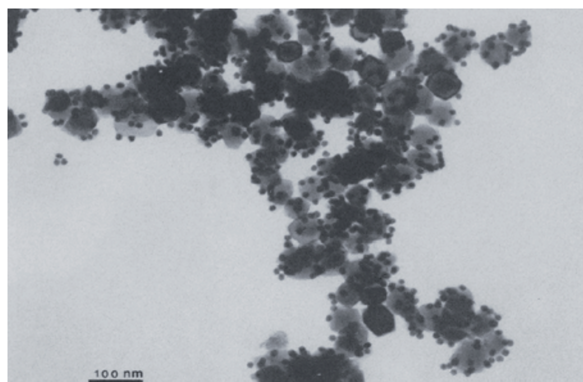


Fig. 49 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules d'hématites. pH 6.2 - 0.01 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

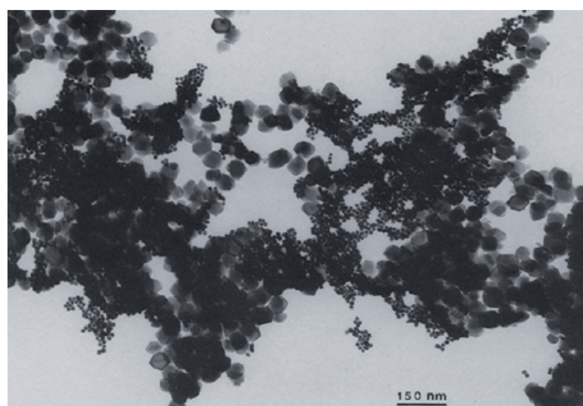


Fig. 50 – Même mélange que la figure précédente pour 0.1 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

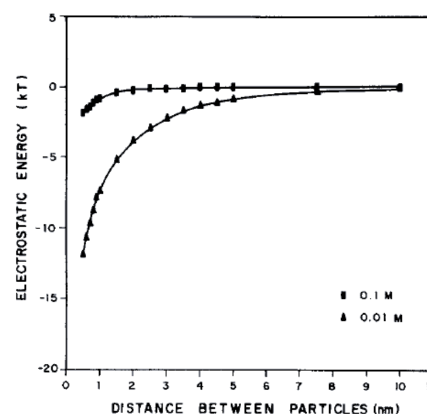


Fig. 51 – Bilan des forces entre l'or et l'hématite à 0.1 M et 0.01 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

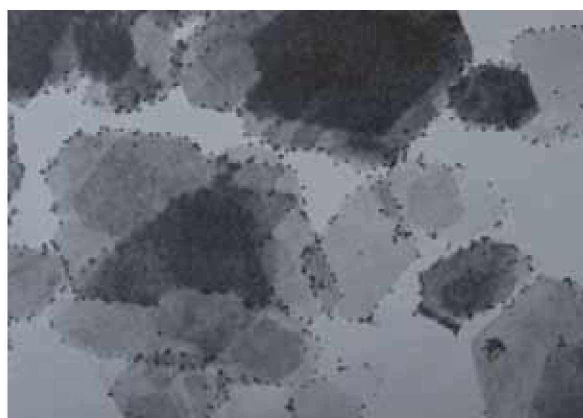


Fig. 52 – Particules d'or colloïdal négatives adsorbées sur les bords positifs de plaquettes de kaolinite. D'après Thiessen (1942).

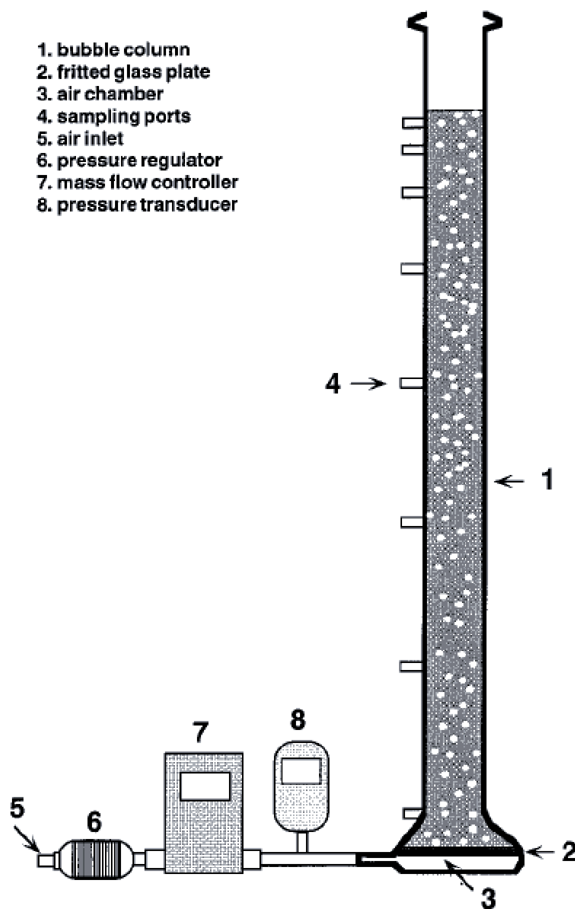


Fig. 53 – Dispositif de Wan et Tokugana (1998) permettant de mesurer l'affinité des argiles avec des bulles d'air pour différents pH et concentrations en sel.

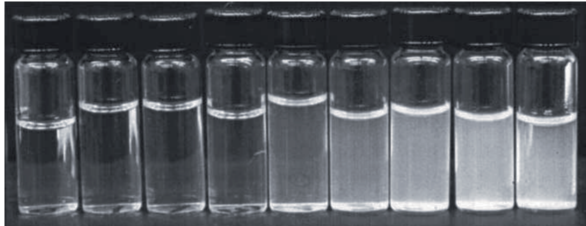


Fig. 54 – Echantillons de suspensions de kaolinite (pH 5.7, 10^{-3} M NaCl) prélevés à différentes hauteurs de la colonne, du plus bas, à gauche, au plus haut, à droite. La plus grande concentration en kaolinite en haut de la colonne montre l'affinité de cette argile pour les bulles d'air à ce pH et cette concentration en sel. D'après Wan et Tokugana (2002)

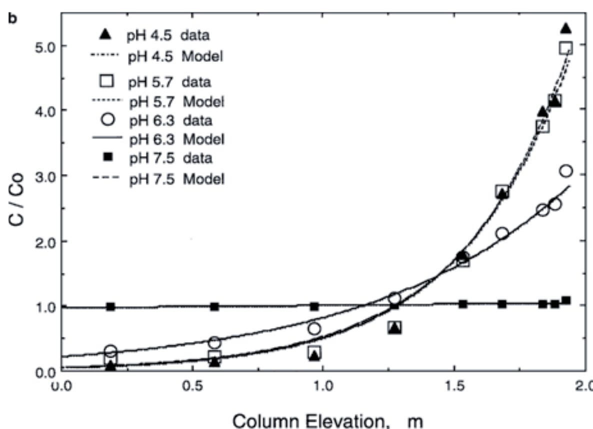


Fig. 55 – Concentrations de kaolinite (10^{-3} M NaCl) à différentes hauteurs de la colonne pour 3 pH différents. A pH 7.5, les particules ne sont plus adsorbées sur les bulles : les bords ne sont plus chargés négativement. D'après Wan et Tokugana (2002)

Bulles d'air

Dans une logique similaire Wan et Tokugana (2002) montrent les différences d'hétérocoagulation entre smectites, illites et kaolinites à l'interface eau-air. La capture de particules minérales par des bulles d'air en pleine ascension dans l'eau est le procédé central de l'industrie de flottation des minerais. La fixation préférentielle de certains minéraux plutôt que d'autres sur les bulles permet par exemple de séparer les oxydes de fer et les argiles, étape essentielle lors de la purification du minerai de fer. Cette séparation des colloïdes à l'interface eau-air a été reconnue comme un cas spécifique d'hétérocoagulation, lié à l'interaction de deux double-couches entre surfaces différentes. En l'absence de surfactants, l'interface eau-air est chargée négativement, comme en témoigne les mesures de potentiel zêta sur une gamme étendue de pH (Li et Somasundaran, 1991). Cette charge négative est attribuée à la fixation d'ions OH^- sur les molécules d'eau situées à l'interface. Ainsi les forces électrostatiques répulsives empêchent la fixation de colloïdes chargés négativement sur les bulles d'air (sauf si le potentiel de surface est faible et la force ionique élevée). Pour comparer la fixation des smectites, des illites et des kaolinites sur des bulles d'air, Wan et Tokugana (1998) ont mis au point un dispositif ingénieux (Fig. 53). Des microbulles d'air sont injectées à débit constant dans une colonne d'eau, de 2 mètres de haut et 19 cm de diamètre. Des particules d'argile placées dans cette colonne sont emportées vers le haut lorsqu'elles présentent une affinité importante avec les bulles d'air. Si tel est le cas, au fur et à mesure de l'expérience, la concentration de particules augmente vers le haut. Une série de vannes permet de collecter des échantillons et de comparer les concentrations à différentes hauteurs (Fig. 54). Différentes suspensions de kaolinite, smectite et illite ont été testées en faisant varier le pH à faible concentration en sel (10^{-3} M NaCl), puis en faisant varier la concentration en sel à pH fixe (5,5). Les résultats montrent que la kaolinite possède une grande affinité pour l'interface eau-air pour des pH inférieurs à 7 (Fig. 55). L'affinité de l'illite est plus faible que celle de la kaolinite, mais elle varie aussi avec le pH, et chute vers pH 8. La montmorillonite est en revanche exclue de l'interface eau-air à tous les pHs et toutes les forces ioniques. La très grande adhésion de la kaolinite sur les bulles d'air est attribuée à la grande proportion de surface des bords, qui sont progressivement protonés, à bas pH ainsi qu'à sa plus faible charge négative intrinsèque. Par extension, les particules d'oxydes telles que la goethite ou l'hématite auront une très haute affinité pour l'interface eau-air, mais extrêmement variable avec le pH. L'absence de fixation de montmorillonite sur les bulles d'air est le résultat de leur grande proportion de charges négatives permanentes, lié à la très faible surface des bords, et au débordement du champ électrique négatif des faces sur les bords (Fig. 56).

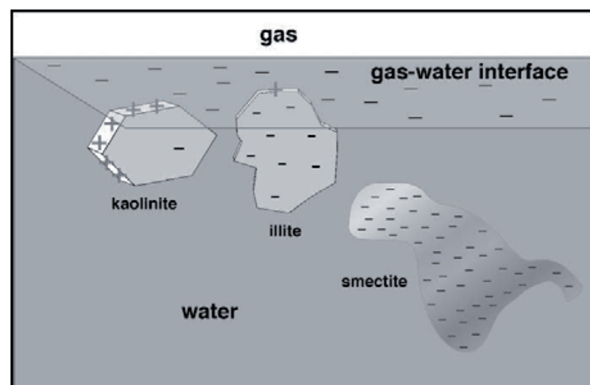


Fig. 56 – Représentation schématique du rapport de forme de 3 argiles différentes sur leur affinité avec les bulles d'air à pH acide. D'après Wan et Tokugana (2002)

L'interaction de bulles d'air et de cristallites de kaolinite et de dickite[3] de très grandes tailles est astucieusement observée par Okuda et Williamson (1964) à l'aide d'un simple microscope optique. Les gros cristaux de kaolinite mesurent entre 2 et 80 μm, et ceux de dickite entre 10 et 100 μm, ce qui permet de les observer directement dans l'eau. Un tube en verre de quelques millimètres de diamètre est rempli d'eau distillée préalablement saturée d'air et mélangée à quelques milligrammes d'argile. Une extrémité du tube est fermée tandis que l'autre est reliée à une pompe. Le vide fait apparaître des bulles. Deux électrodes aux extrémités du tube créent un champ électrique et les bulles se déplacent, emportant avec elles les particules d'argile. A pH acide (4,7), les cristaux de dickite (Fig. 57) et de kaolinite sont clairement fixés par les bords positifs sur les bulles négatives. On ne distingue pas de particules qui adhèrent par d'éventuelles faces octaédriques chargées positivement. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par AFM discuté précédemment (Gupta et Miller, 2010), et confirme les expériences de (Thiessen, 1942). D'autre part, les plaquettes s'associent aussi entre elles par des liaisons bord-face. A pH 6,5, les cristallites coagulent de manière étrange, sous la forme de lignes qui forment des « fils » entre 2 bulles (Fig. 58). Au-delà de ce pH, le nombre de cristaux retenus par les bulles est considérablement réduit. Ces mêmes argiles échangées avec des ions mutivalents (Ca^{2+}) présentent des comportements différents. En particulier à pH 6,7, les plaquettes sont en contact sur la surface des bulles par les faces (Fig. 59) montrant que la présence de Ca^{2+} induit un bilan attractif entre surfaces chargées négativement. Il est très rare de pouvoir visualiser directement les différents types de liaisons entre les bords et les faces des plaquettes d'argile en milieu aqueux, ainsi que l'influence du pH, de la salinité et de la nature des cations interfoliaires sur ces liaisons. Cette étude est d'autant plus élégante qu'elle a été réalisée avec les moyens rudimentaires de la microscopie optique.

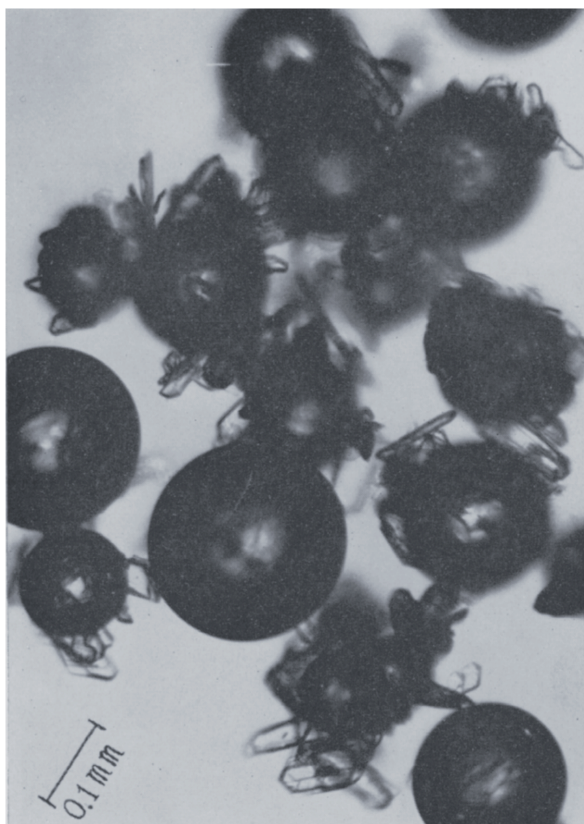


Fig. 57 – Cristaux de dickite adsorbés sur des bulles d'air à pH 4,7. Les cristaux présentent leurs bords aux bulles et ils sont eux-mêmes liés par des liaisons bords-faces. D'après Okuda et Williamson (1964).

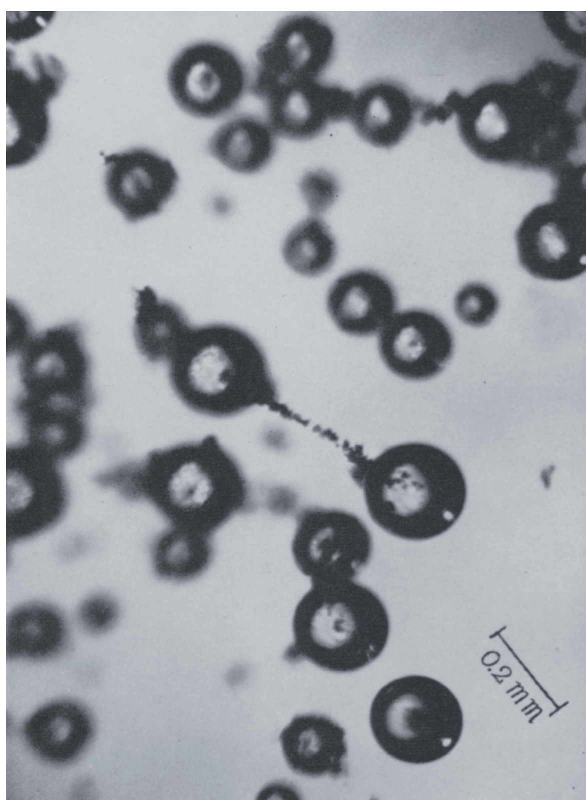


Fig. 58 – Cristaux de kaolinite à pH 6.5. Les cristaux s'alignent et forment un « fil » entre deux bulles. D'après Okuda et Williamson (1964).

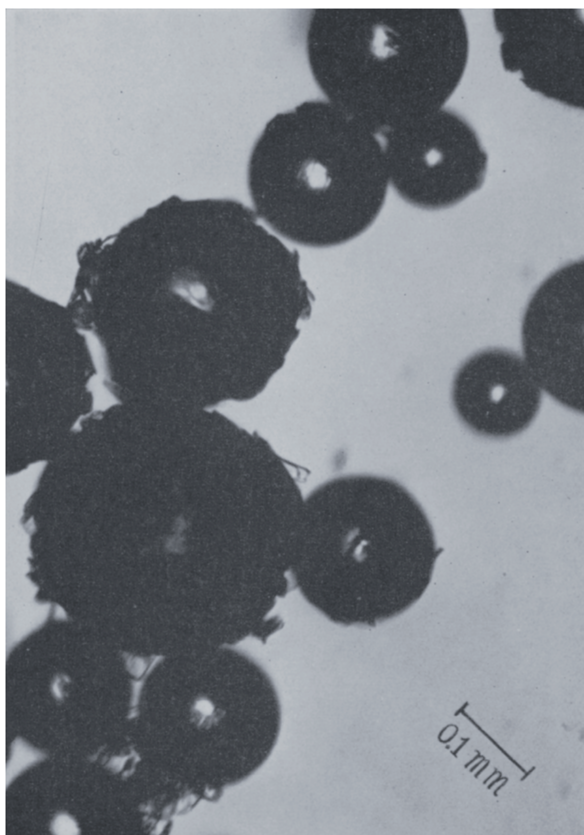


Fig. 59 – Cristaux de dickite échangées par Ca^{2+} adsorbés sur des bulles d'air à pH 6.7. Les cristaux présentent leur surface basale sur les bulles. D'après Okuda et Williamson (1964).

[3] La dickite possède une structure cristallochimique très proche de la kaolinite, composée de feuillets de type 1 : 1 (une couche octaédrique et une couche tétraédrique). Leurs faces cristallines (bord, face octaédrique, face tétraédrique) sont les mêmes. Elle se différencie avant tout par la plus grande taille des cristaux.

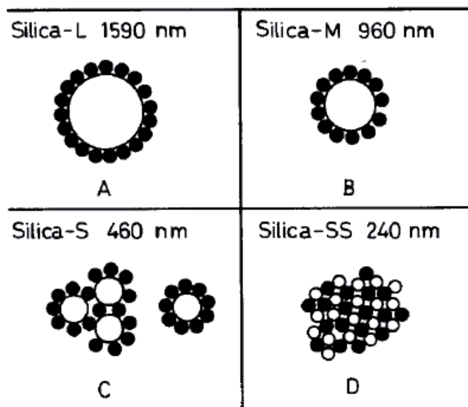


Fig. 60 – Représentation schématique montrant les différentes morphologies d'hétéroagrégats formés pour différentes diamètres des billes de silice. Le diamètre des billes de latex est de 250 nm. D'après Furusawa et Anzai (1992).

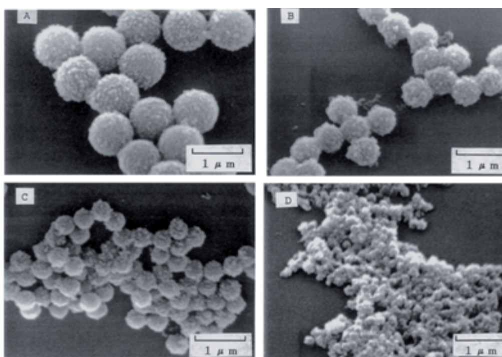


Fig. 61 – Image MEB des hétéroagrégats obtenus. D'après Furusawa et Velev (1999).

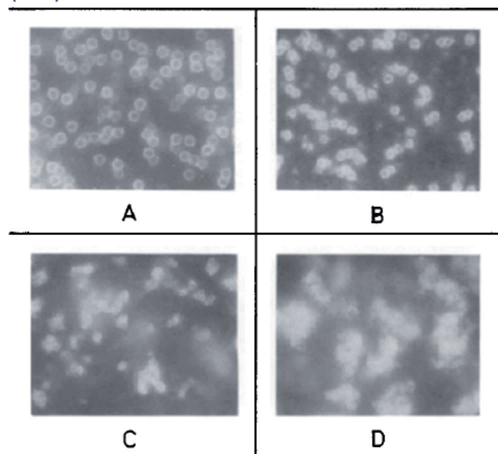


Fig. 62 – Image obtenue par microscopie optique montrant les différents états de dispersion des hétéroagrégats obtenus. D'après Furusawa et Anzai, (1992).

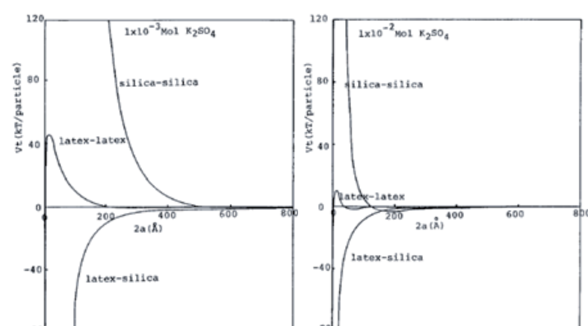


Fig. 63 – Energies d'interactions latex-latex, latex-silice, silice-silice à 10^{-3} M de K_2SO_4 (à gauche) et 10^{-3} M de K_2SO_4 (à droite). D'après Furusawa et Anzai (1992).

Latex

La morphologie exceptionnellement uniforme des particules de latex et leur gamme étendue de diamètres sont particulièrement intéressantes car leur combinaison avec d'autres particules colloïdales organiques étend leurs applications à la fois dans le champ de la recherche universitaire et dans le développement de matériaux industriels. Ces particules ont aussi l'avantage que leur Point Isoélectrique est contrôlable, comme les oxydes. Ils sont surtout très stables chimiquement, et par conséquent ne libèrent pas dans la solution des espèces solubles qui pourraient interférer avec les mécanismes d'hétérocoagulation. Ce sont donc des matériaux modèles idéaux qui s'accordent bien avec les conditions imposées par la théorie HHF.

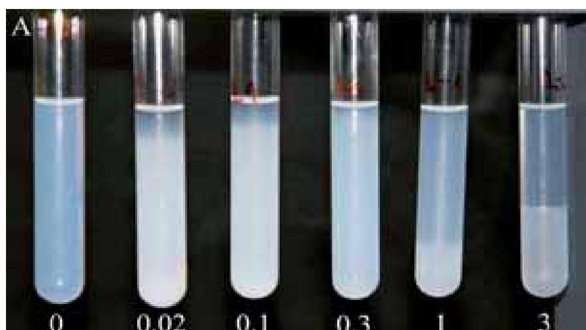
Furusawa et Anzai (1992) étudient l'influence des variations de morphologie sur les mécanismes d'hétérocoagulation de particules sphériques de silice de tailles différentes (entre 240-1590 nm) et de sphères de latex de même taille (250 nm). Dans ces mélanges, la proportion latex/silice ne varie pas et le pH est fixé à 5,6, en dessous du PIE du latex (environ 7,5) et au dessus du PIE de la silice (environ 3) : les billes de latex sont chargées positivement, et celles de silice sont chargées négativement. Lorsque le rapport de taille est supérieur à 3 (diamètre silice/diamètre latex), les larges particules de silice forment le cœur d'« hétéroagrégats » sphériques et réguliers, recouverts de manière uniforme par les plus petites billes de latex et faisant penser à des sortes de « framboises » (Fig. 60A et Fig. 61A). Ces unités isolées adoptent les propriétés de surface du latex et forment une suspensions stable dans l'eau (Fig. 62A) : la charge de surface positive du latex repoussent les hétérocoagulats. Lorsque le rapport de taille diminue, l'hétérocoagulation est beaucoup plus irrégulière (Fig. 60C et D et Fig. 61C et D) , les billes de latex adhérant à 2 ou 3 particules de silice à la fois. Elles réalisent un pontage entre les sphères de silice : ils se forment des hétéroagrégats de plus grandes dimensions, rassemblant de nombreuses particules de silice et de latex, qui aboutissent à des suspensions instables (Fig. 62C et D). De plus la quantité de latex retenu par la silice est plus faible, car la liaison des billes de latex sur plusieurs surfaces limite la surface totale disponible.

Furusawa et Anzai (1992) étudient aussi l'effet de la concentration en sel sur les mécanismes de désorption des particules de latex. En l'absence de sel, les hétérocoagulats sont très stables et le latex et la silice ne se séparent pas sous l'action de cycles de lavage répétés, même lorsque le pH augmente au-delà du PIE du latex. En présence de sel, le lavage provoque la désorption des billes de latex. Pour comparer ces résultats avec la théorie HHF (Hogg, Healy et Fuerstenau, 1966), Furusawa et Anzai (1992) calculent les énergies d'interaction latex-silice, silice-silice et latex-latex respectivement pour 10^{-3} M et 10^{-2} M de K_2SO_4. Pour 10^{-3} M de K_2SO_4, l'interaction attractive entre silice et latex est forte et l'hétérocoagulation prédomine par rapport aux deux autres homocoagulations (Fig. 63 à gauche). En particulier, pour cette salinité, l'interaction latex-latex présente une barrière énergétique suffisante pour empêcher la coagulation. Pour 10^{-2} M de K_2SO_4, l'interaction attractive silice-latex diminue mais surtout la barrière de potentiel latex-latex est considérablement réduite (Fig. 63 à droite) : elle est de 10 kT, ce qui est la limite pour éviter l'homocoagulation. La répulsion latérale entre billes de latex augmentant, de plus grandes quantités de latex peuvent être adsorbées par la silice. Mais si la quantité d'électrolyte augmente encore, l'homocoagulation entre billes de latex se déclenchent au dépend de l'hétérocoagulation.

.

Mélanges d'oxydes de différentes natures

Dans un premier temps, les oxydes minéraux ont été considérés comme des particules modèles, car le potentiel de surface de ces systèmes mixtes peut facilement être modifié par le pH (Islam et al., 1995) et qu'il existe une panoplie d'oxydes présentant différents Points de Charge Nulle. De nombreuses études de mélanges d'oxydes sont reportées dans la littérature. Par exemple Wiese et Healy (1975) ont étudié les systèmes mixtes d'oxyde de titane TiO_2 et d'aluminium Al_2O_3. Malheureusement ces mélanges d'oxydes minéraux ne valident pas la théorie de l'hétérocoagulation (Hogg, Healy et Fuerstenau, 1966) en raison des transformations chimiques que les oxydes subissent en milieu aqueux. Ainsi, dans les dispersions d'oxydes de titane et d'aluminium, l'hétérocoagulation dépend fortement des conditions de mélange et du temps d'équilibration des dispersions. Ces effets « parasites » sont dus à la mise en solution d'espèces Al^{3+} et à leur réadsorption consécutive à l'interface titane-eau. Ceci complique la modélisation de ces systèmes mais ne diminue en rien la nécessité de les étudier en raison de leur large occurrence dans la nature et dans les procédés industriels. Plus récemment, Rasa et al. (2004) mettent également en évidence l'influence de ces phénomènes de dissolution à l'aide de mélanges de nanosphères de même taille (20 nm environ) et de charges opposées : silice négative et silice enrobée d'une couche d'alumine positive. Les suspensions de ces mélanges sont représentées sur la Fig. 64. A première vue, la stabilité de ces systèmes mixtes correspond au cas général représenté sur la Fig. 46 : stable pour 100% de particules négatives, stable pour 100% de particules positives, instables entre les deux, en raison de la formation d'hétéroagrégats. Cependant les mélanges 50-50% ne sont pas les moins stables (Fig. 64) : ce sont les suspensions constituées de 80% de silice négative et 20% de particules positives. De plus, il suffit de seulement 1% de particules positives pour déstabiliser une suspension de silice alors qu'il faut plus de 30% de silice pour déstabiliser une suspension de particules positives. Ceci est lié à la dissolution de l'alumine positive qui reprécipite à la surface de la silice négative : en dessous de 30% de silice, celle-ci est totalement recouverte et sa charge est inversée. Plus surprenant encore : la suspension de ratio 50%, instable au départ (Fig. 64 haut) devient stable et dispersée au fur et à mesure que le temps s'écoule (Fig. 64 bas), en raison de la dissolution et du recouvrement progressif des particules négatives par une couche moléculaire positive. Toutefois dans les suspensions les plus instables (ratios compris entre 98 et 60%) l'hétérocoagulation se produit et les agrégats s'agencent sous la forme de chaînes linéaires fractales (Fig. 65 haut). De telles organisations spatiales sont caractéristiques de l'hétérocoagulation de sphères de mêmes tailles et de charges opposées (Kim et Berg, 2000 ; Kim et al., 2003). Dans les « colliers de perles » obtenus, les particules positives alternent avec les particules négatives (Fig. 65 bas). Rasa et al. (2004) montrent également l'effet contre-intuitif du sel ($LiNO_3$) sur la stabilité d'une suspension stable (30% particules négatives - Fig. 66A) et celle d'une suspension sédimentée (70% particules négatives – Fig. 66B). Encore une fois, l'électrolyte inverse les tendances. En particulier, le sel disperse les hétéroagrégats de la Fig. 66B en diminuant les forces attractives entre surfaces de charges opposées et en diminuant les forces répulsives entre particules de même charge.



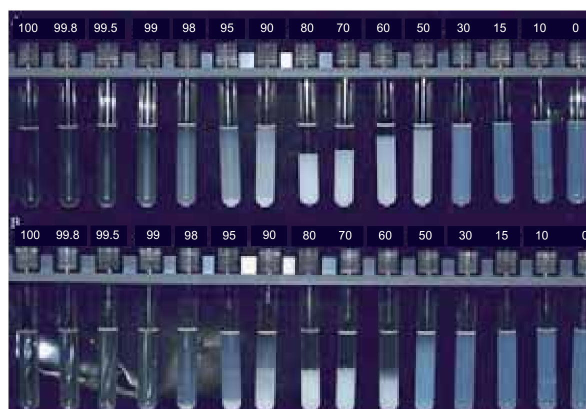


Fig. 64 – Suspensions de nanosphères de silice, chargées négativement, et de nanosphères de silice recouvertes d'alumine, chargées positivement. Les proportions varient de 100% de silice à gauche à 100% de silice recouverte d'alumine, à droite. A : Au bout d'une semaine. B : Après 5 semaines. D'après Rasa et al. (2004).

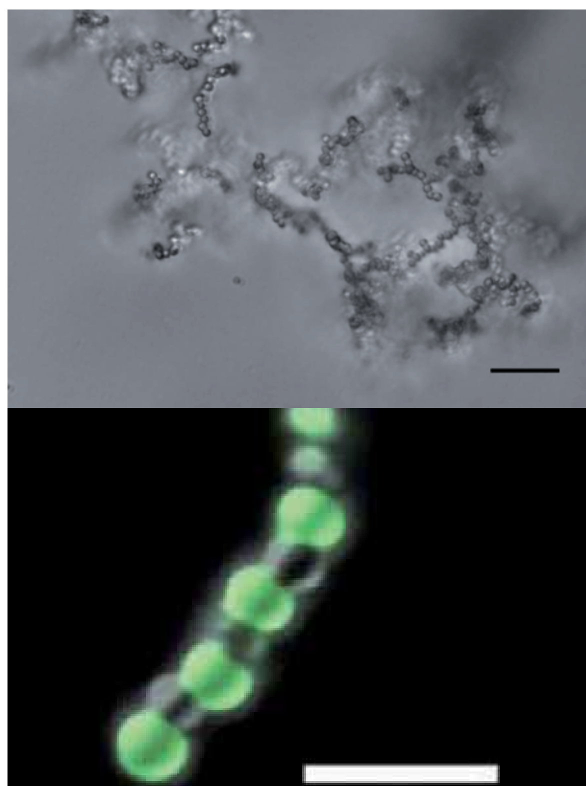
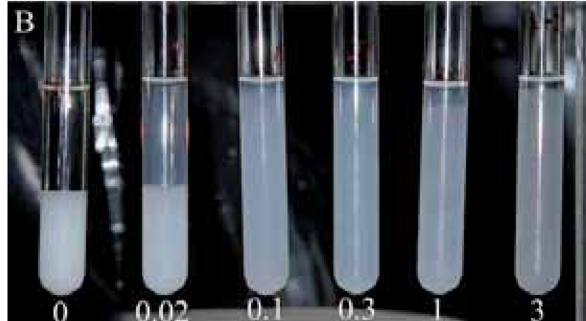


Fig. 65 – Haut : Organisation linéaire fractale en « collier de perles » de particules sphériques de même taille et de charges opposées (barre d'échelle 10 µm). Bas : Micrographie en mode fluorescent faisant apparaître l'alternance de sphères positives, en vert, et de sphères négatives, en noir (barre d'échelle 10 µm). D'après Kim et al. (2003).

Fig. 66 – A : Déstabilisation d'une suspension stable de particules positives et négatives (30% de silice sur Fig. 64) par ajout de sel (mol/l NaCl). B : Restabilisation d'une suspension coagulée et sédimentée (70% de silice sur Fig. 64) par ajout de sel (mol/l NaCl). D'après Rasa et al. (2004).



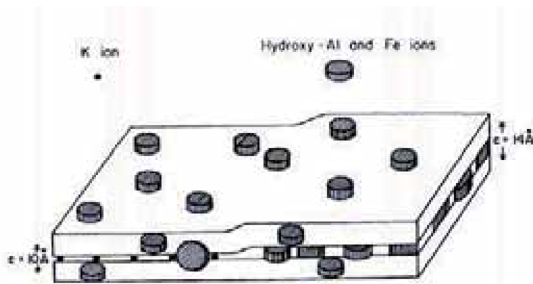


Fig. 67 – Représentation schématique du recouvrement de la surface des argiles 2 : 1 par des gels polymériques d'hydroxydes d'aluminium et de fer. D'après Huang (1980).

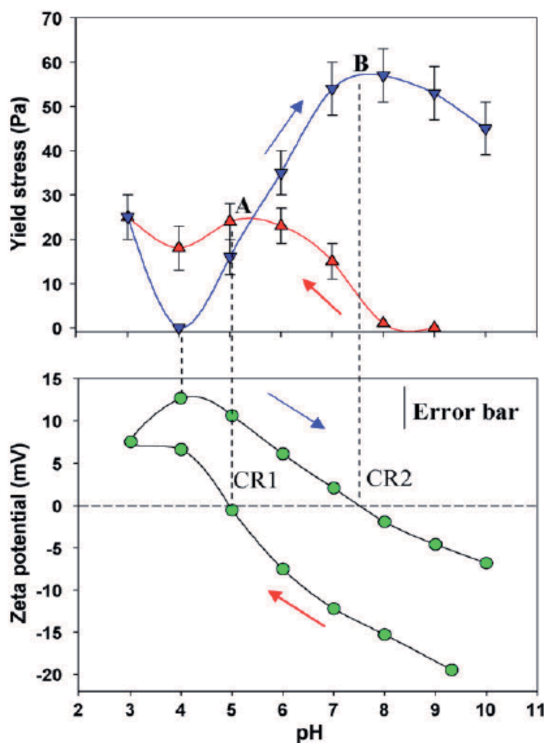


Fig. 68 –Variation de la contrainte d'écoulement (haut) et du potentiel zêta (bas) d'une suspension de muscovite lors de la diminution du pH de 9 à 3 (flèche rouge et courbe rouge), puis, après un certain temps de dissolution, lors de l'augmentation ce pH de 3 à 9 (flèche bleue et courbe bleue). D'après Nosrati et al. (2009).

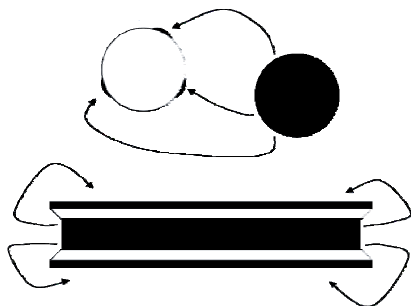


Fig. 69 – Représentation schématique de l'analogie entre les processus de modification de charges de surfaces par dissolution partielle d'alumine suivie d'une reprécipitation sur les surfaces négatives dans le cas d'un système mixte silice-alumine (haut) et dans le cas de la muscovite (bas). Haut : la particule sphérique d'alumine (en noir) libère dans la solution des Al^{3+} qui reprécipitent (tâches noires) à la surface de la silice (en blanc). La particule de silice, initialement chargée négativement, présente alors une charge hétérogène de surface comprenant des zones négatives et des zones positives. Bas : A pH 2, la plaquette de muscovite libère des Al^{3+} dans la solution qui proviennent de ses couches octaédriques (rectangle noir central) qui reprécipitent à pH 4 sur les faces tétraédriques négatives (traits blancs) pour former une couche d'hydroxyde d'aluminium (traits noirs extérieurs) chargée négativement.

Argiles - oxydes

Polymères d'oxydes métalliques – argiles

Il est particulièrement intéressant de mettre en parallèle le phénomène de dissolution-reprécipitation à l'interface décrit précédemment pour les mélanges d'oxydes différents avec la métamorphose du comportement des argiles ayant subit une attaque acide. De nombreux auteurs (Torres Sanchez et al., 1990 ; Huang et al., 1990 ; Nosrati et al. 2009 ; Alkan et al., 2005) ont décrit l'influence de l'hydrolyse de cations trivalents, tels que l'aluminium Al^{3+} et le fer Fe^{3+}, sur les surfaces négatives des argiles et la transformation des propriétés de surface qui l'accompagne. Les polymères d'oxydes métalliques formés recouvrent les charges permanentes négatives et imposent à la place une charge positive. Dans les sols, l'aluminium libéré dans la solution aqueuse par l'altération chimique des minéraux peut être adsorbé entre les feuillets des argiles gonflantes et sur les surfaces externes des phyllosilicates (Fig. 67). La capacité des argiles 2 :1 à fixer l'aluminium polymérisé est sans doute la raison de l'absence de gibbsite dans les sols des régions tempérées : on parle de l'effet « anti-gibbsite » (Jackson, 1963). La transformation des vermiculites en chorite est l'exemple le plus célèbre de ces processus. Récemment Nosrati et al. (2009) ont étudié les propriétés de surfaces et la rhéologie de suspensions de muscovite (mica) en faisant varier le pH entre 2 et 9. Ils montrent que le potentiel zêta varie énormément en fonction de l'histoire des particules, et avec lui le seuil d'écoulement. Les mesures de potentiel zêta sont réalisées à l'aide d'une suspension dont le pH est abaissé de 9 à 3 dans un premier temps (Fig. 68 en bas - flèche rouge). Le Point Isoélectrique mesuré est situé à pH 4.5 environ. Puis une deuxième mesure est effectuée, en augmentant le pH de 3 à 9 (Fig. 68 en bas - flèche bleue). Les valeurs du potentiel sont toutes décalées vers le haut, ainsi que le PIE. La variation est d'autant plus marquée que le taux de matière sèche est élevé. Cette transformation de la charge de surface est due à la libération de cations trivalents à pH 3 et à leur hydrolyse consécutive sur les faces négatives de l'argile lorsque le pH remonte jusqu'à pH 4 (Fig. 69). Une fois que l'argile est recouverte, elle adopte un comportement rhéologique de type oxyde d'aluminium ou oxyde de fer. Elle est dispersée à pH 4 (Fig. 70), lorsque la charge positive de la couche oxyde d'aluminium est maximale. La contrainte d'écoulement, minimum à pH 4 (Fig. 68 en haut courbe bleue), est maximale à pH 7,5, correspondant au Point Isoélectrique des nouvelles particules à charge variable ainsi créée. Le comportement rhéologique des muscovites avant attaque acide est similaire à celui des argiles en général, avec un maximum situé vers pH 5 (Fig. 68 en haut courbe rouge). Après attaque acide, il devient similaire à celui des oxydes. Les argiles partiellement dissoutes constituent un cas étrange d'hétérocoagulation dans lequel la proportion de charges positives et négatives est modifiée par un phénomène de dissolution et reprécipitation à l'interface. Le processus est similaire à celui décrit pour les systèmes mixtes d'oxydes à charges opposées. Dans le cas des argiles, la différence principale provient du fait que les charges positives et négatives coexistent sur la même particule et que les argiles modifient leurs propriétés de surface à partir de leur propre matière.

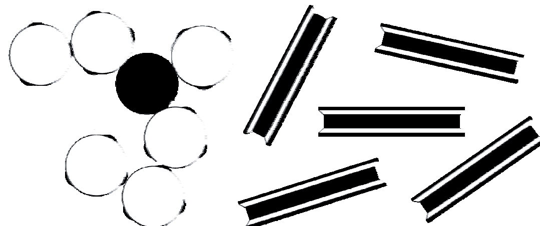


Fig. 70 – Gauche : même lorsque les particules d'alumine sont en faible proportion, elles provoquent une forte hétérocoagulation des particules de silice, en raison du phénomène de dissolution-reprécipitation. Droite : les plaquettes de muscovites, après attaque acide, adoptent les propriétés de surface de l'alumine. Elles sont chargées positivement à pH 4 et se repoussent.

Kaolinite et nanoparticules de silice

Baird et Walz (2006 ; 2007) étudient le mélange de kaolinite et de nanoparticules de silice. Le pH des suspensions est légèrement acide (5-7), ce qui laisse penser que les bords et les faces octaédriques des plaquettes d'argile sont positives tandis que les nanosphères de silice et les faces tétraédriques sont négatives. Les Fig. 71 et Fig. 72 permettent de comparer la stabilité des suspensions de kaolinite respectivement sans et avec les nanoparticules négatives. En l'absence de ces dernières, les suspensions de kaolinite coagulent rapidement, formant un sédiment surmonté d'un liquide surnageant parfaitement transparent, quelque soit la teneur en sel (Fig. 71). L'ajout de quantités croissantes de nanosphères, en l'absence de sel, stabilise les suspensions (Fig. 72). La silice négative s'adsorbe sur les sites positifs, les neutralise et impose une charge négative. Ceci semble confirmé par le fait que la mobilité électrophorétique de la kaolinite augmente de 19% après ajout de nanoparticules de silice. Ces dernières jouent alors le rôle de dispersant. L'effet est dramatiquement différent si une quantité suffisante de sel est ajouté à ces mélanges : les suspensions se métamorphosent alors en matériau solide. Elles ne présentent plus de liquide surnageant transparent et le matériau conserve sa forme lorsque le récipient est penché ou retourné. Si les concentrations en sel et en nanoparticules sont suffisantes, la barbotine peut être démoulée et coupée en tranches avec un couteau. La Fig. 73 illustre cette transition de phase liquide-solide : les punaises démontrent la résistance du matériau solidifié. Lorsque cette « barbotine dure » est malaxée, la microstructure du gel obtenu est brisée, et elle retourne à l'état liquide (très faible viscosité apparente, pas d'élasticité). Le comportement solide réapparaît en moins d'une heure lorsque la barbotine est laissée au repos. Aux plus fortes concentrations de nanoparticules, la suspension est trop dure pour pouvoir être cisaillée manuellement, et l'effondrement de la structure nécessite l'utilisation d'un mixeur puissant. Pour les plus fortes teneurs en silice et en sel, la contrainte d'écoulement, de l'ordre de 1 Pa pour les suspensions liquides, est si grande qu'elle dépasse la capacité de mesure du rhéomètre, qui est de 3500 Pa (Baird et Walz, 2007). Alors que plusieurs heures de repos sont nécessaires pour que des suspensions de nanosphères de silice seules gélifient, celles de kaolinite-silice gélifient en moins d'une heure. D'autre part les gels de silice sont beaucoup moins thixotropes lorsqu'ils sont malaxés. Après cisaillement, des « grumeaux » de gel restent dispersés dans la suspension alors que la structure des gels de kaolinite-silice semble totalement rompue, aboutissant à un matériau liquide homogène. Les Fig. 74 et Fig. 75 montrent la différence de structure de la kaolinite seule et du gel solidifié de kaolinite-silice pour une forte teneur en sel. Un réseau de particules connectées est clairement visible dans ce dernier cas. Aucune interprétation claire n'est proposée par les auteurs pour expliquer la formation de cette microstructure, fruit de l'action conjuguée du sel et de la silice.

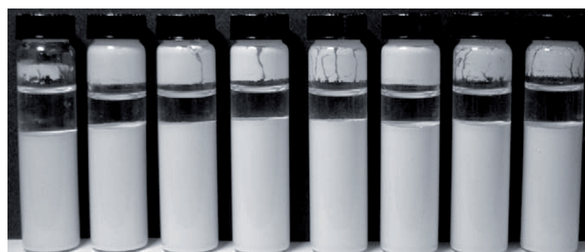


Fig. 71 – Suspensions de kaolinite sédimentées en l'absence de nanosphères de silice. La concentration en sel varie de 0 mM (gauche) à 700 mM (droite). D'après Baird et Walz (2006).



Fig. 72 – Suspensions de kaolinite sans sel avec des quantités croissantes de nanoparticules de silice. De gauche à droite : 0, 1, 3, 5, 7, and 10% vol. D'après Baird et Walz (2006).



Fig. 73 – Cette image illustre la résistance du matériau solide obtenu par ajout de nanoparticules de silice. L'échantillon de droite contient, en plus de la kaolinite et du sel (500mM NaCl), 7% de particules de silice (en volume). Les punaises illustrent la solidité du matériau. D'après Baird et Walz (2006).

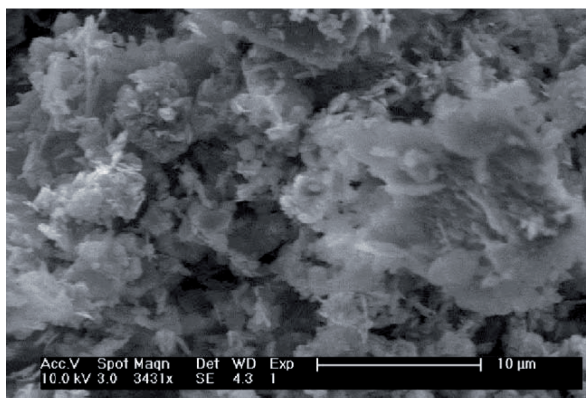


Fig. 74 – Microstructure d'une suspension de kaolinite à pH légèrement acide, sans sel et sans nanoparticules de silice. D'après Baird et Walz (2006).

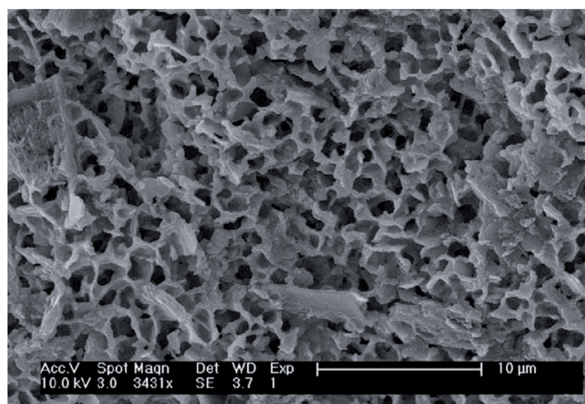


Fig. 75 – Microstructure d'une suspension de kaolinite à pH légèrement acide, avec 700 mM de sel et 10 % (vol.) de nanosphères de silice. D'après Baird et Walz (2006).

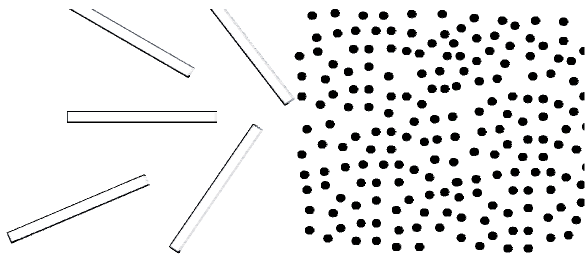


Fig. 76 – **Une suspension d'illite à pH 3 est préparée (gauche). Une suspension d'oxydes de fer à pH 3 est préparée (droite) : à ce pH la suspension d'oxyde de fer est dispersée en raison de la charge positive de surface.**

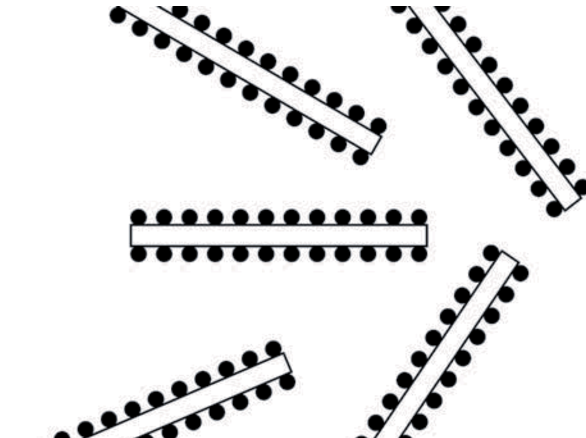


Fig. 77 – **Lorsque ces deux suspensions sont mélangées, les oxydes s'adsorbent de manière homogène sur les surfaces négatives des argiles.**

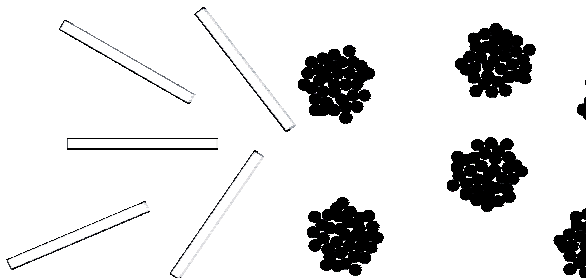


Fig. 79 – **Une suspension d'illite à pH 9,5 est préparée (gauche). Une suspension d'oxydes de fer à pH 9,5 est préparée (droite) : à ce pH, proche du PIE de l'oxyde, la suspension d'oxyde de fer est coagulée en raison de l'absence de charge.**

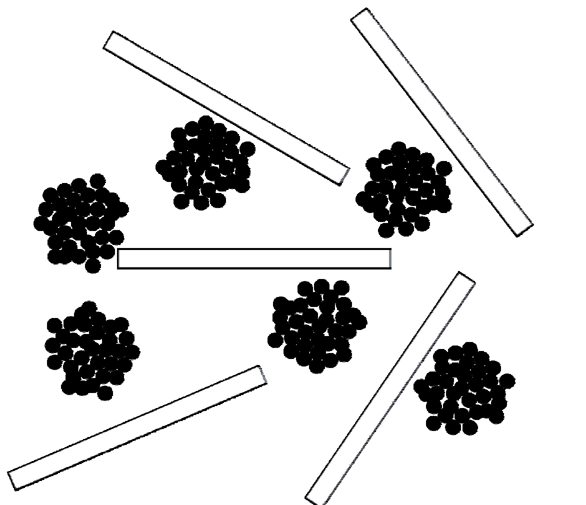


Fig. 80 – **Lorsque ces deux suspensions sont mélangées, Ces agrégats d'oxydes de fer non chargés ne s'adsorbent pas sur les faces négatives des argiles et le mélange obtenu est hétérogène.**

Illite et nanoparticules d'oxydes de fer

Bien que la compréhension des mécanismes d'hétérocoagulation des mélanges argiles-oxydes de fer représente un enjeu environnemental, économique et scientifique considérable, les études sur ce sujet restent rares (**Ohtsubo et al., 1991 ; Greenland, 1975 ; Goldberg et Glaubig, 1987 ; Follett, 1965 ; Yong et Ohtsubo, 1987**). La plus riche en enseignement est sans doute celle de **Ohtsubo et al. (1991)**, réalisée sur des mélanges d'illites et de nanoparticules d'oxydes de fer ferrique. et qui est présentée ici en détail. Cette étude permet non seulement de comparer la microstructure des assemblages en fonction du pH et de la teneur en fer par Microscopie Electronique à Transmission, mais aussi de corréler ces observations avec des mesures de seuil d'écoulement de ces mêmes mélanges. On retient de cette étude plusieurs enseignements importants.

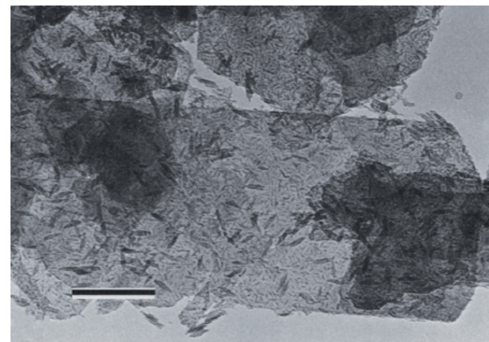


Fig. 78 – **Image MET montrant l'adsorption uniforme des nanoparticules d'oxydes de fer sur les faces négatives des plaquettes d'illite lorsque les deux suspensions sont préparées et mélangées à pH 3. D'après Ohtsubo et al. (1991).**

<u>Ecarts de seuil d'écoulement en fonction du pH</u>

L'ajout d'oxydes de fer permet d'augmenter fortement les écarts de seuil d'écoulement de suspensions d'illite avec le pH. Cela peut avoir une utilité pratique importante si l'on souhaite basculer efficacement le système de l'état liquide à l'état « solide », par exemple pour couler la terre au moment de la mise en œuvre et la « solidifier » pour pouvoir la décoffrer.

<u>Histoire du système</u>

L'histoire du système, autrement dit la manière dont le mélange argile-oxyde est préparé, peut considérablement changer le seuil d'écoulement du mélange illite-oxyde de fer pour un pH, une force ionique et une concentration en oxyde donnés. Ainsi, les auteurs préparent leurs mélanges de deux façons différentes. Dans le premier cas, une suspension d'oxydes est correctement dispersée (pH initial 3) avant d'être mélangée à la suspension d'illite (**Fig. 76, Fig. 77 et Fig. 78**). Dans le deuxième cas, une suspension d'oxydes floculée (pH initial 9.5 proche du PCN) est mélangée à la suspension d'illite (**Fig. 79, Fig. 80 et Fig. 81**).

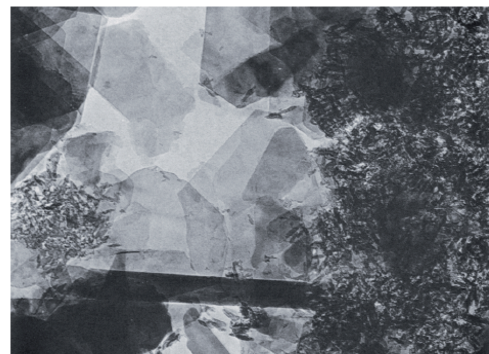


Fig. 81 – **Image MET montrant l'absence d'adsorption des agrégats non chargés d'oxydes de fer sur les faces négatives des plaquettes d'illite lorsque les deux suspensions sont préparées et mélangées à pH 9,5. Ohtsubo et al. (1991).**

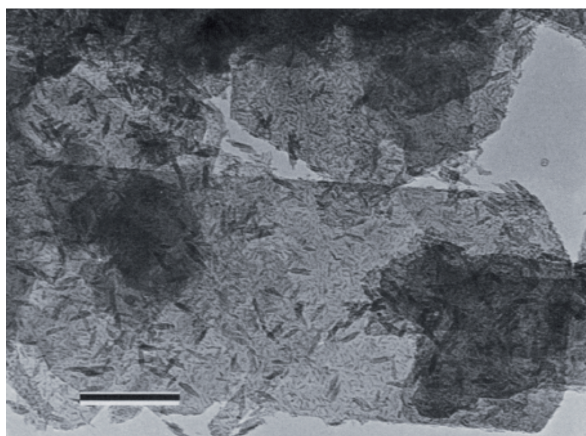
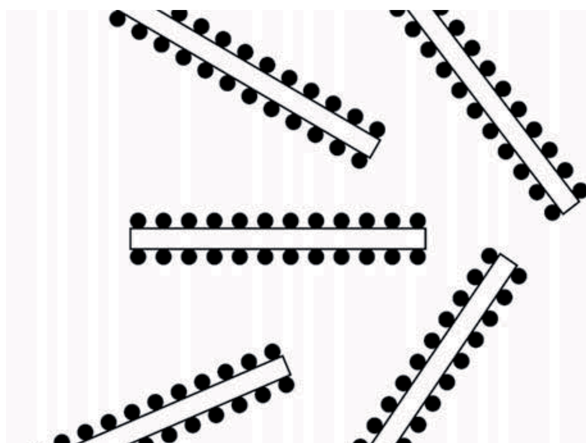
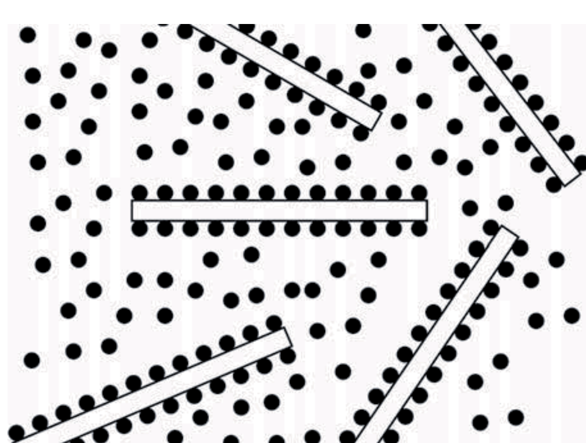
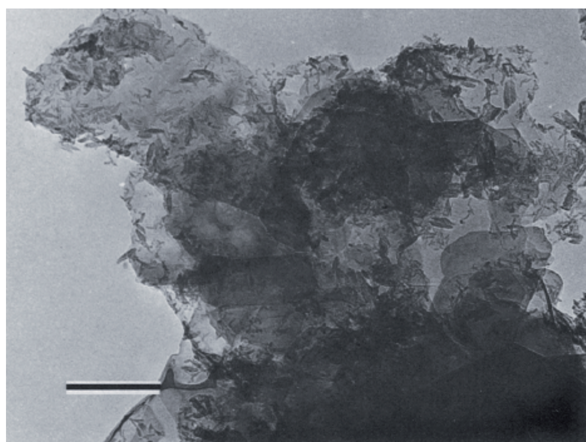
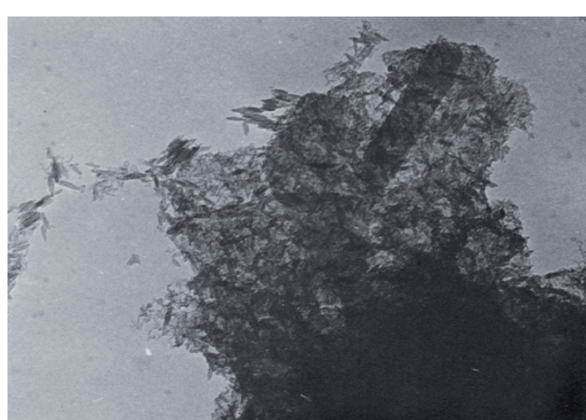

Fig. 84 – pH initial 3 - 7% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

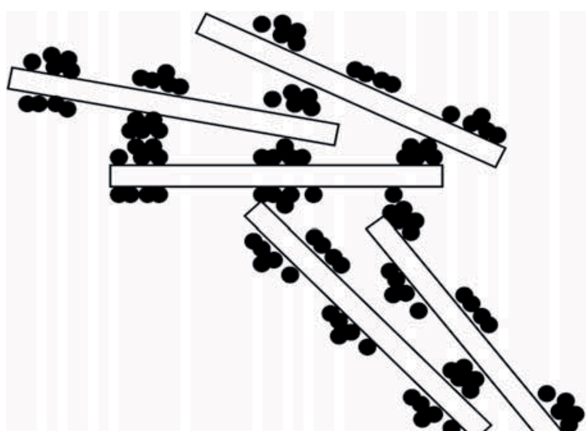

Fig. 88 – pH initial 3 - 20% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

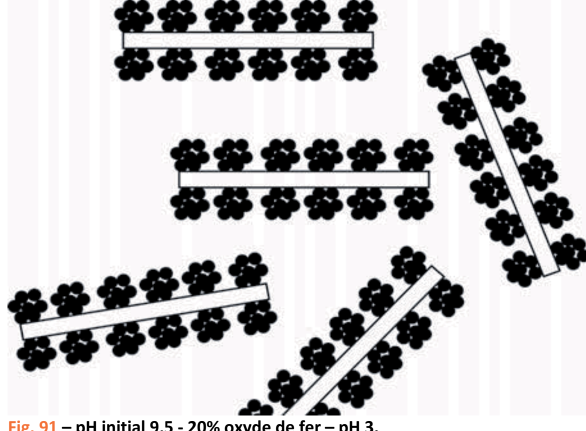

Fig. 85 – pH initial 3 - 7% oxyde de fer – pH 3.


Fig. 89 – pH initial 3 - 20% oxyde de fer – pH 3.


Fig. 86 – pH initial 9,5 - 7% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).


Fig. 90 – pH initial 9,5 - 20% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).


Fig. 87 – pH initial 9,5 - 7% oxyde de fer – pH 3.


Fig. 91 – pH initial 9,5 - 20% oxyde de fer – pH 3.

Lorsque ces mélanges initiaux sont tous deux placés à pH 3, deux microstructures très différentes peuvent être obtenues. Dans le premier cas, une monocouche d'oxydes de fer recouvre les plaquettes d'argiles de manière parfaitement uniforme (Fig. 84 et Fig. 85). Les hétéroagrégats ainsi formés sont chargés positivement et se repoussent : la suspension est liquide. Dans le deuxième cas, les oxydes mal dispersés recouvrent la surface de manière hétérogène (Fig. 86 et Fig. 87). Ils forment des amas chargés positivement à côté de surfaces « dénudées » chargés négativement. Un tel système est très fortement hétérocoagulé et présente un seuil d'écoulement 40 fois supérieur à celui du mélange précédent. Ceci est particulièrement étonnant puisque les deux systèmes sont, d'un point de vue physico-chimique, identiques.

Recouvrement total des surfaces négatives

Lorsque le recouvrement de la surface des argiles par les oxydes est total, le système tend à adopter le comportement de l'oxyde seul. Son maximum de seuil d'écoulement est observé au voisinage du PCN de l'oxyde et le système est fluide à pH acide, lorsque la charge positive de l'oxyde est importante. De tels comportements sont sans doute proches de ceux de terres naturelles riches en oxydes de fer, où un recouvrement uniforme des argiles par les oxydes a souvent été décrit par les spécialistes de la science des sols. Plus les suspensions d'oxydes sont dispersées avant d'être mélangées aux argiles, plus la quantité nécessaire pour recouvrir les argiles est faible : 7 % d'oxydes permettent de recouvrir totalement les plaquettes dans le premier cas (Fig. 84 et Fig. 85), mais pas dans le second (Fig. 86 et Fig. 87). Cependant, si la quantité d'oxydes est suffisamment élevée, de telles différences ne sont pas observées. Pour 20 % d'oxydes, les surfaces sont totalement recouvertes quelque soit le mode de préparation (Fig. 88 et Fig. 89 ; Fig. 90 et Fig. 91), et les deux suspensions sont fluides à pH acide.

Recouvrement partiel des surfaces négatives

Les situations où le recouvrement des surfaces négatives des argiles par les oxydes est partiel, comme celle illustrée par les Fig. 86 et Fig. 87, sont particulièrement intéressantes. Dans ces cas-là, les seuils d'écoulement sont maximums à pH acide et ils sont supérieurs aux seuils d'écoulement maximums observés pour les systèmes où le recouvrement de l'argile par les oxydes est total. Avec seulement 2% d'oxydes, il est possible de basculer très efficacement une suspension d'illite d'un état fluide à pH 10 à un état fortement hétérocoagulé et présentant un fort seuil d'écoulement à pH acide. Les écarts de le seuil d'écoulement obtenus sont plus grands lorsque la suspension d'oxyde est floculée (pH initial 9.5) avant d'être mélangée à l'argile. L'illite seule ne présentant pas d'écart de le seuil d'écoulement important lorsque le pH varie, un tel basculement peut avoir des applications pratiques intéressantes, notamment pour transférer la méthode Direct Coagulation Casting des céramiques industrielles à la construction en terre (cf. p.X).

En conclusion, le concept d'hétérocoagulation semble plus approprié que le concept d'homocoagulation pour décrire le comportement colloïdal du matériau terre, et ceci pour deux raisons. Premièrement, parce que la fraction argileuse inférieure à deux microns est souvent constituée d'un mélange d'argile, au sens minéralogique, et d'oxydes. Deuxièmement, parce que les particules d'argiles possèdent à la fois des surfaces à charges permanentes et des surfaces à charges variables : même une suspension d'argile pure peut être vue comme un système hétérocoagulé.

Dans un système hétérocoagulé où coexistent des surfaces négatives et positives, la coagulation et le seuil d'écoulement maximums sont obtenus lorsque la proportion de charges opposées est à peu près égale. Par exemple, un système mixte de sphères positives et négatives de même taille formera des agrégats de très grande taille si le nombre de particules positives et négatives est identique, mais des agrégats beaucoup plus petits si la proportion entre les sphères positives et négatives est déséquilibrée (Fig. 92 – Haut). Le parallèle avec une suspension d'argile, où la proportion de surfaces positives et négatives dépend du rapport d'aspect des plaquettes, est intéressant. A pH acide, lorsque les bords sont positifs, plus les particules sont fines, plus les associations bord-face qui constituent le réseau en château de carte sont faibles, et vice-versa (Fig. 92 – Bas). Ceci explique en partie pourquoi la dispersion d'une suspension de kaolinite (forte proportion de charges variables) conduit à un effet liquéfiant plus spectaculaire qu'une suspension de smectite (faible proportion de charges variables).

Dans une suspension colloïdale où coexistent des surfaces de charges opposées, que ces surfaces soient sur des particules distinctes (mélange d'oxydes) ou sur une même particule (argiles), liquéfier le système équivaut à augmenter le ratio de charges négatives (ou au contraire celui de charges positives) pour se rapprocher d'une situation où 100 % des surfaces sont négatives (ou positives). Inversement, augmenter le seuil d'écoulement du système équivaut à se rapprocher d'une situation où le ratio de surfaces positives (ou négatives) est égal à 50 %. Par exemple, la faible proportion de charges positives (à pH acide) de particules d'illite peut être augmentée par ajout d'oxydes de fer positifs, ce qui conduit à une augmentation très forte du seuil d'écoulement. Cependant, dans ce denier cas, tout repose sur l'art de recouvrir totalement ou partiellement les charges négatives des argiles par les oxydes. Si le recouvrement est total, la situation est équivalente à une situation où 100 % des surfaces sont positives et la suspension est fluide. Inversement, un recouvrement partiel conduit à une forte hétérocoagulation.

Dans un système mixte hétérocoagulé, plusieurs états de coagulation sont possibles, selon que le pH et la force ionique de la solution favorisent l'attraction entre surfaces de charges opposées ou au contraire l'attraction entre surface de même charge, ou encore l'attraction entre surfaces non chargées (lorsque le pH est voisin du PCN d'une des deux surfaces). Les variations de pH et de forces ioniques peuvent aboutir à des assemblages très divers correspondant à des seuils d'écoulement variés. La diversité de ces microstructures pour des systèmes hétérocoagulés différents est illustrée sur la Fig. 93. L'effet de l'augmentation du pH est facile à comprendre, puisque dans un système mixte de charges opposées, l'annulation ou l'inversion de la charge d'une des deux surfaces conduit logiquement à la destruction de l'hétéroagrégat. L'effet de l'augmentation de la concentration en sel sur les systèmes hétérocoagulés, par contre, est plus surprenant. Il a été montré plusieurs fois dans ce chapitre que le sel, de manière totalement inattendue, peut avoir un léger effet stabilisant ou liquéfiant dans des suspensions où coexistent des surfaces positives et négatives. Jamais un tel comportement n'est observé dans les systèmes homocoagulés, où le sel flocule systématiquement les particules colloïdales. Ceci s'explique par le fait que le sel diminue l'attraction entre les surfaces de charges opposées tout en diminuant la répulsion entre surfaces de mêmes charges. La structure hétérocoagulée de départ laisse alors place à une structure

homocoagulée plus faible, dont la taille des agrégats et le seuil d'écoulement sont diminués. Lorsque de petites particules positives recouvrent totalement de grandes particules négatives, les hétéroagrégats se repoussent et la suspension est fluide. L'ajout de sel peut alors diminuer les répulsions entre particules positives et conduire à un recouvrement hétérogène des faces négatives, pouvant entraîner une forte coagulation du système. Il y a peut-être là un moyen efficace et original d'augmenter le seuil d'écoulement d'un mélange argile-oxyde de fer par simple augmentation de la force ionique, ce qui pourrait avoir des applications pratiques intéressantes, notamment pour couler la terre à l'état liquide avant de la « solidifier » pour pouvoir la décoffrer.

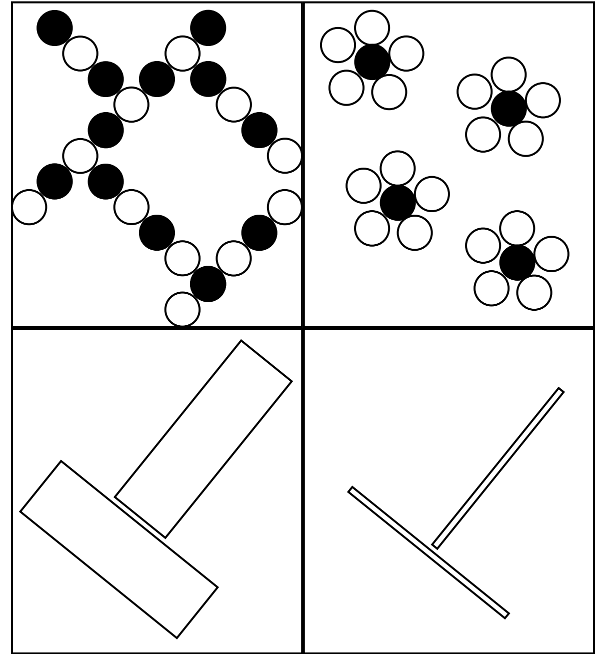


Fig. 92 – Haut : Mélanges de particules positives (noir) et négatives (blanc) de même taille. Lorsque le nombre de particules positives et négatives est le même, elles s'assemblent en agrégats de très grande taille qui conduisent à des seuils d'écoulement importants. Si la proportion de particules positives est diminuée, les agrégats obtenus sont beaucoup plus petits et le seuil d'écoulement est plus faible. Bas : Des plaquettes d'argile épaisses forment, à pH acide, des liaisons bord-face beaucoup plus épaisses que de fines plaquettes d'argiles. Plus la proportion de charge variable des bords est importante, plus la rupture du réseau en château de carte entraîne une chute importante du seuil d'écoulement.

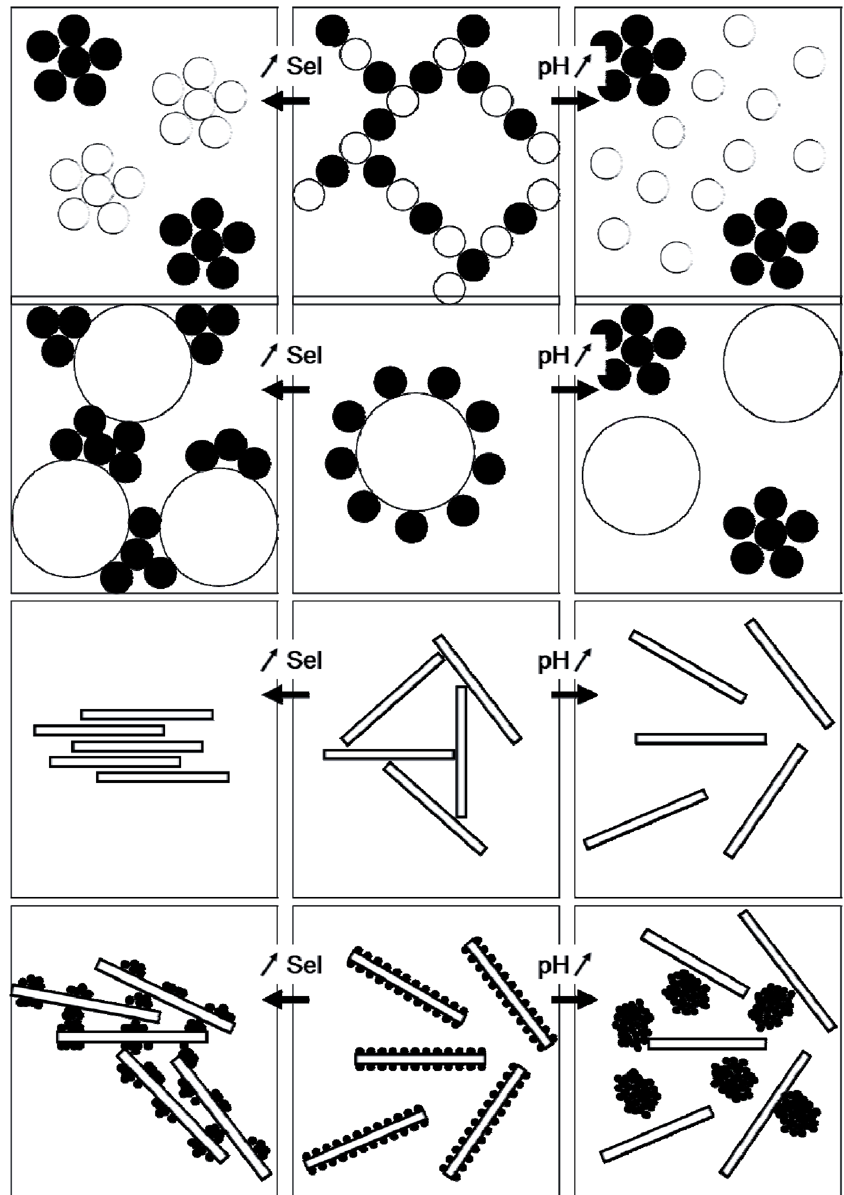


Fig. 93 – Représentation schématique de l'effet de l'augmentation du pH et de la force ionique sur différents systèmes hétérocoagulés. 1ère rangée : Mélanges de particules positives (noir) et négatives (blanc) de même taille. Le seuil d'écoulement maximum est obtenu pour un pH intermédiaire entre les PCN des particules positives et négatives. L'augmentation du pH détruit cette structure avec l'annulation de la charge des particules positives qui coagulent entre elles, tandis que les particules négatives restent dispersées. L'ajout de sel provoque l'homocoagulation des particules entre elles. 2ème rangée : Mélanges de grosses particules négatives et petites particules positives. Si la quantité de petites particules est suffisante pour recouvrir totalement la grosse particule, le seuil d'écoulement minimum est obtenu pour un pH intermédiaire entre les PCN des particules positives et négatives. Le seuil d'écoulement augmente avec l'augmentation du pH par homocoagulation des particules positives. Il augmente également par ajout de sel, soit par homocoagulation des particules entre elles, soit par hétérocoagulation en raison du recouvrement partiel lié à la disparition des forces répulsives latérales entre petites particules. 3ème rangée : A pH acide, des particules d'argile sont hétérocoagulées par association des bords positifs et des faces négatives : le seuil d'écoulement est maximal. L'augmentation du pH annule et inverse la charge positive, les particules sont dispersées et le seuil d'écoulement diminue. L'ajout de sel provoque l'homocoagulation entre les faces négatives et la diminution du seuil d'écoulement. 4ème rangée : Mélanges de petites particules positives et de plaquettes d'argile à pH acide. Le seuil d'écoulement est bas si la surface des argiles est complètement recouverte. L'augmentation de pH augmente le seuil d'écoulement par homocoagulation des oxydes de fer avec l'annulation de leur charge. L'ajout de sel pourrait peut-être conduire à une forte augmentation du seuil d'écoulement lié au recouvrement partiel des surfaces négatives des argiles.

Bibliographie

1. Abdelmoula, M., Trolard, F., Bourrié, G., Génin, J.-M.R., 1998. *Evidence of the Fe(II)–Fe(III) green rust 'fougerite' mineral occurrence in a hydromorphic soil and its transformation with depth*. Hyperfine Interactions, 112, 235–238.

2. Abdelmoula, M., Refait, Ph., Drissi, S.H., Mihe, J.P., Génin, J.-M.R., 1996. *Conversion electron Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies of the formation of carbonate-containing green rust one by corrosion of metallic iron in $NaHCO_3$ and ($NaHCO_3$ + NaCl) solutions*. Corrosion Science, Vol. 38, No. 4, pp. 623-633.

3. Abend, S., Lagaly, G., 2000. *Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions*. Applied Clay Science, Volume 16, Issues 3-4, Pages 201-227

4. Alkan, M, Demirbas, O., Dogan, M., 2005. *Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions*. Microporous and Mesoporous Materials, 83, 51–59.

5. Allen, L. H., Matijevic, E., 1969. *Stability of Colloidal Silica: I. Effect of Simple Electrolytes*. J. Colloid Interface Sci. 31, 287.

6. Amacher, M.C., Henderson, R.E., Breithaupt, M.D., Seale, C.L., LaBauve, J.M., 1990. *Unbuffered and buffered salt methods for exchangeable cations and effective cation-exchange capacity*. Soil Sci. Soc.Am. J., 54,1036-1042.

7. Anderson, S.J., Sposito, G., 1991. *Cesium adsorption method for measuring accessible structural surface charge*. Soil Sci. Soc. Am. J., 55, 1569-1576.

8. Andreola, F., Castellini, E., Manfredinia, T., Romagnoli, M., 2004. The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin. Journal of the European Ceramic Society 24, 2113–2124.

9. Aylmore, L.A.G., Quirk, J.P., 1971. *Domains and quasicrystalline régions in clay Systems*. Soil Sci. Soc. Am. Proc, 35 : 652-654.

10. Avena, M.J., De Pauli, C.P., 1998. *Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite*. J. Colloid Interface Sci. 202,195.

11. Avena, M.J., Mariscal, M.M., De Pauli, C.P., 2003. *Proton binding at clay surfaces in water*. Appl. Clay Sci. 24, 3–9.

12. Baghdadi, H.A., Sardinha, H., Bhatia, S.R., 2005. *Rheology and Gelation Kinetics in Laponite Dispersions Containing Poly(ethylene oxide)*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Volume 43, Issue 2, pages 233–240.

13. Baird, J.C., Walz, J.Y., 2006. *The effects of added nanoparticles on aqueous kaolinite suspensions: I. Structural effects*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 297, Issue 1, Pages 161-169.

14. Baird, J.C., Walz, J.Y., 2007. *The effects of added nanoparticles on aqueous kaolinite suspensions: II. Rheological effects.* Journal of Colloid and Interface Science, Volume 306, Issue 2, Pages 411-420.

15. Balzera, B., Gauckler, L.J., 2003. *Novel Colloidal Forming Technique: Direct Coagulation Casting*. Handbook of Advanced Ceramics, Chapitre 5.5, Pages 435-458.

16. Barron, V., and Torrent, J., 1996. *Surface Hydroxyl Configuration of Various Crystal Faces of Hematite and Goethite*. J. Colloid Interface Sci. 177, 407.

17. Bailey, J.K, Brinker, C.J., Mecartney, M.L., 1993. *Growth Mechanisms of Iron Oxide Particles of Differing Morphologies from the Forced Hydrolysis of Ferric Chloride Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 157, Issue 1, Pages 1-13.

18. Benna M., Khir-Ariguib N., Magnin A., Bergaya F., 1999. *Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions*. in J. Colloid Interface Sci., 218, p. 442–455.

19. Beene, G. M., Bryant, R., Williams, D. J. A., 1991. *Electrochemical Properties of Illites*. J. Colloid Interface Sci. 147, 358.

20. Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M. 2006 *Cation and anion exchange*. in: Handbook of Clay Science, (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 979–1001.

21. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., 2006. *Clays in industry*. in: Handbook of Clay Science, (F. Bergaya, & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, pp. 979–1001.

22. Besra, L., Sengupta, D.K., Roy, S.K., Ay, P., 2004. *Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension*. Separation and Purification Technology 37, 231–246.

23. Bérubé, Y.G., de Bruyn, P.L., 1968a. *Adsorption at the Rutile-Solution Interface I. Thermodynamic and Experimental Study*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 27, No. 2, pages 305-318.

24. Bérubé, Y.G., de Bruyn, P.L., 1968b, *Adsorption at the rutile-solution interface: II. Model of the electrochemical double layer. Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 28, Issue 1, 92-105

25. Bleam, W.F., 1990. *The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates*. Clays Clay Miner. 38, 527–536.

26. Bolland, MDA, Posner, AM and Quirk, JP., 1980. *pH-independent and pH-dependent surface charges on kaolinite*. Clays Clay Min. 28, 412-418.

27. Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M., 2007. *Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite*. J. Colloid Interface Sci. 312, 297-310.

28. Boyle, M.J., (dir.) 2002. *Guide for selecting proportions for no-slump concrete*. ACI 211.3. Farmington Hills (MI). American Concrete Institute.

29. Brady, P. V., Cygan, R. T., and Nagy, K. L., 1996. Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge. J. Colloid Interface Sci. 183, 356.

30. Brigatti, M.F., Galán, E. & Theng, B.K.G., 2006. *Structures and mineralogy of clay minerals*. 1. in Handbook of Clay Science, (F. Bergaya, B.K.G. Theng & G. Lagaly, editors). Developments in Clay Science, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, p. 19.

31. Breeuwsma, A., Lyklema, J., 1971. *Interfacial electrochemistry of haematite (α-Fe_2O_3)*. Discuss. Faraday Soc., 52, 324-333.

32. Castellini, E., Lusvardi, G., Malavasi, G., Menabue, L., 2005. *Thermodynamic aspects of the adsorption of hexametaphosphate on kaolinite*. Journal of Colloid and Interface Science 292, 322–329.

33. Chan, D.Y.C., Pashley, R.M., Quirk, J.P., 1984. *Surface potentials derived from co-ion exclusion measurements on homoionic montmorillonite and illite*. Clays Clay Miner., 32: 131-138.

34. Chandradass, J., Kim, K.H., Bae, D.S., Prasad, K., Balachandar, G., Divya, S.A., Balasubramanian, M., 2009. *Starch consolidation of alumina: Fabrication and mechanical properties*. Journal of the European Ceramic Society 29, 2219–2224.

35. Chapman, D.L., 1913. *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity*. Phil. Mag., 25, p. 475.

36. Chen, Y., Xie, Z., Yang, J., Huang, Y., 1999. *Alumina casting based on gelation of gelatine*. J. Eur. Ceram. Soc., 19, 271–275.

37. Childs, C.W., 1992. *Ferrihydrite: A review of structure, properties and occurrence in relation to soils*. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Volume 155, Issue 5, pages 441–448.

38. Christidis, E.G, Blum, A.E., Eberl, D.D., 2006. *Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites*. Applied Clay Science, 34, 125–138.

39. Cornell, R. M, Schwertmann, U., 2003. *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurences and uses*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 664 pages.

40. Crutchfield, M.M., 1982. *Reversible deflocculation of clay slurries*. US Patent 4327189.

41. Crutchfield, M.M., Papanu, V.D., Warren, C.B., 1979. *Polymeric acetal carboxylates*. US Patent 4144226.

42. Cudennec, Y., Lecerf, A., 2003. *Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques*. C. R. Chimie 6, 437–444.

43. DARVAN® Dispersing Agents, http://www.rtvanderbilt.com/DARVAN_Dispersing_Agents_TDS_Web.pdf, technical data.

44. Davies, S.H.R., Morgan, J.J., 1989. *Manganese(II) oxidationkinetics on metal–oxide surfaces*. J. Colloid Interf. Sci. 129(1), 63–77.

45. Davis J. A., 1977. *Adsorption of Trace Metals and Complexing Ligands at the Oxide/Water Interface*. Stanford University, California, USA.

46. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. 1978. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computational of electrical double layer*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 63, Issue 3, 1 March 1978, Pages 480-499.

47. Davis, J. A., Leckie, J. O., 1978a. *Speciation of adsorbed ions at the oxide/water interface*. In Chemical Modeling in Aqueous Systems, pp. 299–317.

48. Davis J. A. and Leckie, J. O., 1978b. *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions*. J. Colloid Interface Sci. 67, 90–107.

49. DeBoodt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillon A. , (eds), 1990. *Soil Colloids and Their Associations in Aggregates*. Plenum, New York and London, pp. 598.

50. Delgado, A., Gonzalez-Caballero, F., Bruque, J.M., 1986. *On the Zeta Potential and Surface Charge Density of Montmorillonite in Aqueous Electrolyte Solutions.* J. Colloid Interface Sci., 113, 203.

51. Dequincey, O., Liewig, N., 2007. *Un coeur de fer*. http://planet-terre.ens-lyon.fr/planetterre/.

52. Drits, V. A., Eberl, D. D., and Srodon, J., 1998. *XRD Measurement of Mean Thickness, Thickness Distribution and Strain for Illite and Illite-Smectite Crystallites*. Clays Clay Min. 46, 38.

53. Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005a. *Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 1. Literature review*. Journal of Colloid and Interface Science 289, 139–147.

54. Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005b. *Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement. 2. Evidence from continuous potentiometric titrations*. Journal of Colloid and Interface Science 289, 148–156.

55. Dumont, F., Ameryckx, G., Watillon, A., 1990. *Heterocoagulation between small and large colloidal particles. Part I. Equilibrium aspects*. Colloids and Surfaces, Volume 51, Pages 171-188.

56. Dumont, F., Warlus, J., Watillon, A., 1990. *Influence of the point of zero charge of titanium dioxide hydrosols on the ionic adsorption sequences*. Journal of Colloid and Interface Science. 138, 2, 543-554

57. Duran, J.D.G., Ramos-Tejada, M.M., Arroyo, F.J. Gonzalez-Caballero, F., 2000. *Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions I. Rheological Properties and Interparticle Energy of Interaction*. J. Colloid Interface Sci. 229, 107.

58. Dzombak, D.A., Morel, F., 1990. Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. Wiley-Interscience, New York, 331 pp.

59. Eberl, D. D., Nueesch, R., Sucha, V., Tsipursky, S., 1998. *Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation*. Clays and Clay Minerals. Vol. 46, No. 1., 89-97.

60. Eggleston, C. M., 1999. *The surface structure of α-Fe_2O_3 (001) by scanning tunneling microscopy: Implications for interfacial electron transfer reactions*. Am. Mineral. 84, 1061–1070.

61. Eggleston, C.M., Hochella, M.F., 1992. *The structure of hematite {001} surfaces by scanning tunneling microscopy: Image interpretation, surface relaxation, and step structure*. American Mineralogist, Volume 77, pages 911-922.

62. Eggleston, C.M., Jordan, G., 1998. *A new approach to pH of point of zero charge measurement: Crystal-face specificity by scanning force microscopy (SFM)*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 62, Issue 11, Pages 1919-1923.

63. Eggleston, C.M., Stack, A.G., Rosso, K.M., Higgins, S.R., Bice, A.M., Boese, S.W., Pribyl, R.D., Nichols, J.J., 2003. *The structure of hematite (α-Fe_2O_3) (001) surfaces in aqueous media: Scanning tunneling microscopy and resonant tunneling calculations of coexisting O and Fe terminations*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 5, pp. 985–1000.

64. Eggleton, R.A, Fitzpatrick, R.W, 1988. *New data and a revised structural model for ferrihydrite*. Clays Clay Miner., 36, 111.

65. Enzweiler, J., Joekes, I., 1992. *Hetero- and Homocoagulation of Colloidal Gold and Iron Oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 150, Issue 2, Pages 559-566.

66. Farmer, V. C., 1978. *Water on particle surfaces*. in The Chemistry of Soil Constituents, D. J. Greenland and M. H. B. Hayes, eds., Wiley, New York, 405-448.

67. Feder, F., 2001. *Dynamique des processus d'oxydo-réduction dans les sols hydromorphes*. Thèse dirigée par Bourrié, G., et Trolard, F., faculté aix-Marseille III, 208 p.

68. Feder, F., Trolard, F., Klingelhöfer, G., Bourrié, G., 2005. *In situ Mössbauer spectroscopy: evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth*. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 4463–4483.

69. Flatt, R.J., 1999. *Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions*. Thèse EPFL, n° 2040, Dir.: Heinrich Hofmann.

70. Flatt, R.J., Martys, N.S., Bergström, L., 2004. *The Rheology of Cementitious Materials*. MRS Bulletin, Materials Research Society, Vol. 29, No. 5, pp. 314-318.

71. Fokkink L.G. J., De Keizer, A., Lyklema, J., 1989. *Temperature Dependence of the Electrical Double Layer on Oxides: Rutile and Hematite*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 127, No. 1, p°116.

72. Follett, E. A. C., 1965. *The retention of amorphous, colloidal 'ferric hydroxide' by kaolinites*. J. Soil Sci. 16, 334-341.

73. Fontaine, L., 2004. *Cohésion et comportement mécanique de la terre comme matériau de construction*. Mémoire du DPEA, ENSAG Grenoble 118.

74. Forano, C., 2004. *La famille des hydroxydes doubles lamellaires*. Colloque de l'académie des sciences « Biogéochimie du cycle du fer. Rouilles vertes et fougérite. », académie d'agriculture de France.

75. Franks, G.V., 2002. *Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 249, Issue 1, Pages 44-51.

76. Frank, H.S., 1964. *Solvent Models and the Interpretation of Ionization and Solvation Phenomena*. in Chemical Physics of Ionic Solutions (B. E. Conway and R. G. Barradas, Eds.), Wiley, New York, p. 53.

77. Furusawa, K., Anzai, C., 1992. *Heterocoagulation behaviour of polymer latices with spherical silica.* Colloids and Surfaces, 63,103-111.

78. Furusawa, K., Velev, O.D., 1999. *Electrokinetic behavior in synthetic process of composite particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 159, 359–371.

79. Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.J, 2003. *Effects of different crystal faces on the surface charge of colloidal goethite (α-FeOOH) particles: An experimental and modeling study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 67, No. 5, pp. 967–983.

80. Gardolinski, J. E.; Wypych, F and Cantão, M. P. 2001. *Esfoliação e hidratação da caulinita após intercalação com uréia*. Quim. Nova, Vol. 24, No. 6, 761-767.

81. Gauckler, L.J., Graule, T.J., Baader, F.H., 1999. Ceramic forming using enzyme catalyzed reactions. Mater. Chem. Phys. 61: 78-102.

82. Génin, J.-M.R., Abdelmoula, M., Ruby, C., Upadhyay, C., 2006. *Speciation of iron; characterisation and structure of green rusts and FeII–III oxyhydroxycarbonate fougerite.* C. R. Geoscience 338, 402–419.

83. Génin, J.-M.R., Aïssa, R., Géhin, A., Abdelmoula, M., Benali, O., Ernstsen, V., Ona-Nguema, G., Upadhyay, C., Ruby, C., 2005. *Fougerite and FeII–III hydroxycarbonate green rust; ordering, deprotonation and/or cation substitution; structure of hydrotalcite-like compounds and mythic ferrosic hydroxide Fe(OH)(2+x).* Solid-State Sci. 7, 545–572.

84. Goldberg, S., Glaubig, R.A., 1987. *Effect of Saturating Cation, pH, and Aluminum and Iron Oxide on the Flocculation of Kaolinite and Montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, Vol. 35, No. 3, 220-227.

85. Gouy, G., 1910. *Sur la constitution de la charge électrique a la surface d' un électrolyte*. Ann. Phys., Serie 4, 9, 451.

86. Gouy, G., 1917. *Sur la fonction électrocapillaire*, Ann. Phys., Paris, 7, pp. 129–184

87. Greenland, D.J., 1975. *Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes*. Clay Minerals 10, 407–416.

88. Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy, 2nd edition. McGraw-Hill, New York.

89. Gupta, R.K., Ghosh, K., Dong, L., Kahol, P.K., 2011. *Structural and magnetic properties of phase controlled iron oxide rods*. Materials Letters 65, 225–228.

90. Gupta, V., Miller, J. D., 2010. *Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. Journal of Colloid and Interface*, Volume 344, Issue 2, 15, Pages 362-371.

91. Gürel, S.B., Altun, A., 2009. *Reactive alumina production for the refractory industry*. Powder Technology 196, 115–121.

92. Guyon E., Troadec J. P., 1994. *Du sac de billes au tas de sable*. Editions Odile Jacob, Paris.

93. Hagerman, A.E., 2011. *Tannin Handbook*, pdf version, http://www.users.muohio.edu/hagermae/, Oxford.

94. Hang, P.T., Brindley, G.W., 1970. *Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities*. Clays and Clay Minerals, Vol. 18, pp. 203-212.

95. Hansen, H.C.B., 2004. *Rouilles vertes et réduction de polluants*. Colloque de l'académie des sciences « Biogéochimie du cycle du fer. Rouilles vertes et fougérite. », académie d'agriculture de France.

96. Hayes, K. F., Leckie, J. O., 1987. *Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces*. J. Colloid Interface Sci. 115, 564–572.

97. Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2007. *Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr)oxides*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, 5913–5933.

98. Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Bolt, G. H., 1989a. *Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants*. J. Colloid Interface Sci. 133, 91.

99. Hiemstra, T., de Wit, J. C. M., van Riemsdijk, W. H., 1989b. *Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)oxides: A New Approach II. Application to Various Important (Hydr)oxides*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 133, No. 1, p105.

100. Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., 1996. *A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model*. J. Colloid Interface Sci. 179, 488–508.

101. Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., 2009. *A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density*. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 4423–4436.

102. Hogg, R., Healy, T.W., Fuerstenau, D.W., 1966. *Mutual coagulation of colloidal dispersions*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 62, 1638.

103. Horisberger, M., Rosset, J., 1977. *Colloidal gold, a useful marker for transmission and scanning electron microscopy*. J. Histochem Cytochem. 25(4), 295-305.

104. Houben H., Guillaud H., 1995. *Traité de construction en terre*. Ed. Parenthèses.

105. Hsi, C.-K. D., Langmuir, D., 1985. *Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model.* Geochim. Cosmochim. Acta 49, 1931–1941.

106. Huang, P. M., 1980. *Adsorption processes in soil.* In: Hutzinger, O. (ed.), The. Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 2, part A, Springer-Verlag, Berlin, pp. 47-49.

107. Huang, R M., 1990. *Organo-alumino polymer associations and their significance in soil and environmental sciences*. In De Boodt et al. (eds), Soil Colloids and Their Associations in Aggregates. Plenum, New York and London, p. 179.

108. Hu, Y., Liu, X., Xu, Z., 2003. *Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite*. Minerals Engineering, Volume 16, Issue 3, Pages 219-227.

109. Illés, E., Tombácz, E., 2006. *The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science 295, 115–123.

110. Islam, A.M., Chowdhry, B.Z., Snowden, M.J., 1995. *Heteroaggregation in colloidal dispersions*. Advances in Colloid and Interface Science, Volume 62, Issues 2-3, Pages 109-136.

111. Jackson, M.L., 1963. *Aluminium bonding in soils: a unifying principle in soil science*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 27, 1–10.

112. Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., 1998. *Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide*. Chem. Rev. 98, 2549–2585.

113. Janney, M.A., 1990. *Method for forming ceramic powders into complex shapes*. US Patent 4894194.

114. Janney, D.E., Cowley, J.M., Buseck, P.R., 2000. *Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite*. Clays and Clay Minerals, Vol. 48, No. I, 111 – 119.

115. Jia, Y., Kanno, Y., Xie, Z.P., 2002. *New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate*. Journal of the European Ceramic Society 22, 1911–1916.

116. Johnson, S.B., Franks, G. V., Scales, P. J., Boger, D. V., Thomas W. Healy, T. W., 2000. *Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions*. Int. J. Miner. Process. 58, 267–304.

117. Johnson, S.B., Russell, A.S., Scales, P.J., 1998. *Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions*. Colloids Surf. A 141, 119–130.

118. Johnson, S.B., Scales, P.J., Healy, T.W., 1999a. *The binding of monovalent electrolyte ions on a-alumina: I. Electroacoustic studies at high electrolyte concentrations*. Langmuir 15, 2836–2843.

119. Jolivet, J.-P., Henry, M., Livage, J., 1994. *De la solution à l'oxyde*, CNRS Edition, InterEditions, 387 pp.

120. Jorand, F., Ruby, C., 2006. Biominéralisation bactérienne d'espèces réactives du fer : perspectives d'application en dépollution des sols. Cas des hydroxysels FeII - FeIII « rouille verte ». Biodépollution et Environnement, Institut Pasteur, Paris.

121. Karim, M.J., Adams,W.A., 1984. *Relationships between sesquioxides, kaolinite and phosphate sorption in a catena of Oxisols in Malawi*. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 406-409.

122. Kim, A.Y., Berg, J.C., 2000. *Fractal Heteroaggregation of Oppositely Charged Colloids.* J. Colloid Interface Sci. 229, 607.

123. Kim, A.Y., Hauch, K.D., Berg, J.C., Martin, J.E., Anderson, R.A., 2003. *Linear chains and chain-like fractals from electrostatic heteroaggregation*. J. Colloid Interface Sci. 260, 149.

124. Kjeldsen, A.M., Flatt, R.J., Bergström, L., 2006. *Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions*. Cem. Concr. Res. 36, 1231–1239.

125. Konan, K.L., Peyratout, C., Cerbelaud, M., Smith, A., Bonnet, J.P., Jacquet, A., 2008. *Influence of two dispersants on the rheological behavior of kaolin and illite in concentrated calcium hydroxide dispersions*. Applied Clay Science 42, 252–257.

126. Kong, D., Yang, H., Wei, S., Li, D., Wang, J., 2007. *Gelcasting without de-airing process using silica sol as a binder*. Ceram. Int., 33, 133–139.

127. Kummert, R., Stumm, W., 1980. *The surface complexation of organic acids on hydrous γ-Al2O3*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 75, Issue 2, Pages 373-385.

128. Kura, G., Ohashi, S., 1974. *Complex formation of cyclic phosphate anions with bivalent cations*. J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1605–1609.

129. Lagacherie, P., 1989. *Carte de France de l'hydromorphie à l'échelle des petites régions naturelles*. C.R. Acad. Agri. Fr., 75 (1), pp. 81-83.

130. Larrahondo, J.M., Choo, H., Burns, S.E., 2011. *Laboratory-prepared iron oxide coatings on sands: Submicron-scale small-strain stiffness*. Engineering Geology 121, 7–17.

131. Legros J.P., 2007. *Les Grands Sols du Monde*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 574 p.

132. Leong, Y.-K.,Teo, J., Teh, E., Smith, J., Widjaja, J., Lee, J.-X., Fourie, A., Fahey, M., Chen, R., 2011. *Controlling attractive interparticle forces via small anionic and cationic additives in kaolin clay slurries*. Chemical Engineering Research and Design, In Press, Corrected Proof.

133. Letiec, J.M., 2005. *habitat léger de loisirs*. Ecole d'Architecture de Grenoble,Travail Personnel de Fin d'Études, 135 pages.

134. Letiec, J.M., Paccoud, G., 2006. *Pisé H_2O, De l'eau et des grains pour un renouveau du pisé en Rhône-Alpes*. CRAterre éditions, 36 pages.

135. Liu, H., Ma, M., Qin, M., Yang, L., Wei, Y., 2010. *Studies on the controllable transformation of ferrihydrite*. Journal of Solid State Chemistry, 183, 2045–2050.

136. Lövgren, L., Sjöberg, S., Schindler, P. W., 1990. *Acid/base reactions and Al(III) complexation at the surface of goethite*. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 1301–1306.

137. Lumsdon, D. G., Evans, L. J., 1994. *Surface complexation model parameters for goethite (α-FeOOH)*. J. Colloid Interface Sci. 164, 119–125.

138. Lyklema, J., 1984. *Points of zero charge in the presence of specific adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 99, Issue 1, Pages 109-117.

139. Ma., M., 2011. *The dispersive effect of sodium silicate on kaolinite particles in process water: implications for iron-ore processing*. Clays and Clay Minerals, v. 59, n°. 3, p. 233-239.

140. Ma, C., Eggleton, R.A., 1999a. *Cation exchange capacity of kaolinite*. Clays Clay Miner. 47, 174–180.

141. Ma, C., Eggleton, R.A., 1999b. *Surface layer types of kaolinite: a high resolution transmission electron microscope study*. Clays Clay Miner. 47, 181–191.

142. Madrid, L., Diazbarrientos, E., 1988. *Description of titration curves of mixed materials with variable and permanent surface charge by a mathematical-model .1. Theory. 2. Application to mixtures of lepidocrocite and montmorillonite*. J. Soil Sci. 39(2), 215–225.

143. Majzlan, J., Mazeina, L., Navrotsky, A., 2007. *Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of lepidocrocite (γ-FeOOH)*. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 615–623.

144. Manceau, A., Nagy, K.L., Spadini, L., Ragnarsdottir, K. V., 2000. *Influence of anionic structure of Fe–Oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes*. J. Colloid Interf. Sci. 228, 306–316.

145. Margulies, L., Rozen, H., Nir., S., 1988. *Model for competitive adsorption of organic cations on clays*. Clays and Clay Minerals 36, 270–276.

146. Masschaele, K., Fransaer, J., Vermant J., 2009. *Direct visualization of yielding in model two-dimensional colloidal gels subjected to shear flow*. Journal of Rheology, Volume 53, Issue 6.

147. Matijevic, E., 1980. *Colloid chemical aspects of corrosion of metals*. Pure & Applied Chem. 52: 1129–1193.

148. Matijevic, E., Scheiner, P., 1978. *Ferric Hydrous Oxide Sols III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(lll)-Chloride,-Nitrate, and -Perchlorate Solutions*. Journal of Colloïd and Interface Science, Vol 63, No. 3., p°509.

149. McBride, M. B., 1989. *Surface chemistry of soil minerals*. in Minerals in Soil Environments: 2nd ed., J. B. Dixon and S. B. Weed, eds., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 35-87.

150. McBride, M.B., 1997. *A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry*. Clays Clay Miner. 45, 598–608.

151. Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. *Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. Clays Clay Miner., 7, 317-327.

152. Melo, V. F. Singh, B., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Fontes, M.P.F., 2001. *Chemical and Mineralogical Properties of Kaolinite-Rich Brazilian Soils*. Soil Sci. Soc. Am. J., 65, 4,1324–1333.

153. Melton, E., Rand, B., 1977a. *Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions: II. Comparison of some laboratory and commercial kaolinite samples.* Journal of Colloid and Interface Science, Volume 60, Issue 2, 15, Pages 321-330.

154. Melton, E., Rand, B., 1977b. *Particle Interactions in Aqueous Kaolinite Suspensions : III. Sedimentation Volumes.* Journal of Colloid and Interface Science, Volume 60, Issue 2, 15 June 1977, Pages 331-336.

155. Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A. A., Phillips, B.L., Parise, J. B., 2007. *The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material*. Science 316, 5832, 1726-1729.

156. Millan, A.J., Moreno, R., Nieto, M.I., 2001. *Aqueous injection moulding of alumina using agarose*. Materials Letters 47 324–328.

157. Millot, G., 1979. *Les argiles*. Pour la science, n°20, juin, pp. 61-70.

158. Morel, J.-C., P'kla A., Di Benedetto, H., 2003. *Essai in situ sur blocs de terre comprimée, Interprétation en compression ou traction de l'essai de flexion en trois points*. Revue française de génie civil, Vol. 7, N° 2, pp. 221 - 237.

159. Noh, J.S., Schwarz, J.A., 1989. *Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 130, Issue 1, Pages 157-164.

160. Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Skinner, W, 2009. *pH-mediated interfacial chemistry and particle interactions in aqueous muscovite dispersions*. Chemical Engineering Journal, Volume 152, Issues 2-3, 15, Pages 406-414.

161. Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Skinner, W., 2011. *Rheological behavior of muscovite clay slurries: Effect of water quality and solution speciation*. International Journal of Mineral Processing, In Press, Corrected Proof.

162. Odom, I. E., 1984. *Smectite clay minerals: Properties and uses*. Philos. Trans. Royal Soc. London Set. A 311, 391-409.

163. Ohtsubo, M., Yoshimura, A., Wada, S., Yong, R.N., 1991. *Particle interaction and rheology of illite-iron oxide complexes*. Clays and Clay Minerals, Vol. 39, No. 4, 347-354.

164. Okuda, S., Williamson, W. O., 1964. *Spatial Relations Between Air Bubbles and Flocculated Kaolinite and Dickite*. in Proceedings of the 12th National Conference on Clays and Clay Minerals, Pergamon, Oxford, p. 223.

165. Omatete, 0.0., Janney, M.A., Strehlow, R.A., 1991. *Gelcasting - A new ceramic forming process*. Am. Ceram. Soc. Bull., 70(10), 1641-1649.

166. Omatete, O.O., Janney, M.A., Nunn, S.D., 1997. *Gelcasting : From laboratory development toward industrial production*. Journal of the European Ceramic Society, 17, Pages 407-413.

167. Ona-Nguema, G., Abdelmoula, M., Jorand, F., Benali, O., Géhin, A., Block, J.-C., Génin, J.-M.R., 2002. *Iron(II,III) Hydroxycarbonate Green Rust Formation and Stabilization from Lepidocrocite Bioreduction*. Environ. Sci. Technol. 36, 16.

168. Ong, B.C., Leong, Y.K., Chen, S.B., 2008. *Yield stress-zeta potential relationship of oxide dispersions with adsorbed polyacrylate — Steric effect and zeta potential at the flocculated-dispersed transition state*. Powder Technology 186, 176–183.

169. Onoda G.Y, De Bruyn P.L., 1966. *Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface I. A kinetic study of adsorption*. Surface Science, Volume 4, Issue 1, Pages 48-63.

170. Ortega, F.S., Valenzuela, F.A.O., Scuracchio, C.H., Pandolfelli, V.C., 2003. *Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams*. Journal of the European Ceramic Society 23, 75–80.

171. Park, J., Regalbuto, J.R., 1995. *A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 175, Issue 1, Pages 239-252.

172. Parks, G.A., de Bruyn, P.L., 1962. *The zero point of charge of oxides*. J. Phys. Chem., 66, 967-973.

173. Penner, D., Lagaly, G., 2001. *Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions*. Applied Clay Science 19, 131–142.

174. P'kla, A., 2002. Caractérisation en compression simple des blocs de terre comprimée (BTC) : application aux maçonneries "BTC-Mortier de terre". Thèse, INSA Lyon, 242 p.

175. Pkla A., Mesbah A., Rigassi V., Morel J.C., 2003. Comparaison de méthodes d'essais de mesures des caractéristiques mécaniques des mortiers de terre. Materials and Structures, Vol. 36, pp. 108 – 117.

176. Peacock, C. L., Sherman, D.M., 2004. *Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS*. Geochim. Cosmochim. Acta 68(12), 2623–2637.

177. Penners, N. H. G., Koopal, L.K., Lyklema, J., 1986. *Interfacial Electrochemistry of Haematite (α-Fe_2O_3) : Homodisperse and Heterodisperse Sols.* Colloids and Surfaces, 21, 457-468.

178. Porte, X., 2005. Habiter léger - Une architecture du lien. Ecole Nationale d'Architecture de Grenoble, 36 pages.

179. Prélot, B., Villiéras, F., Pelletier, M., Gérard, G., Gaboriaud, F., Ehrhardt, J.J., Perrone, J., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Lefèvre, G., Mazerolles, L., Pastol, J.L., Rouchaud, J.C., Lindecker, C., 2003. Morphology and surface heterogeneities in synthetic goethites. Journal of Colloid and Interface Science 261, 244–254.

180. Qafoku, N.P., Van Ranst, E., Noble, A., Baert, G., 2004. Variable Charge Soils: Their Mineralogy, Chemistry and Management. Advances in Agronomy, Volume 84, Pages 159-215.

181. Rak, Z.S., 2001. Advanced forming techniques in ceramics. Klei Glas Keramiek 22, 4, 19-24.

182. Randall, S.R, Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V, 2001. Sorption of As(V) on green rust ($Fe_4(II)Fe_2(III)(OH)_{12}SO_4.3H_2O$) and lepidocrocite (γ-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 65, Issue 7, Pages 1015-1023.

183. Rand, B., Melton, E., 1977. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions: I. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homoionic sodium kaolinite suspensions. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 60, Issue 2, 15, Pages 308-320.

184. Rand, B., Diz, H. M. M., Jiaju, Li., Inwang, I. B., 1988. Deflocculation of kaolinitic clay suspensions by sodium silicate. Sci. Ceram., 4, 231–236.

185. Rasa, M., Philipse, A.P., Meeldijk, J.D., 2004. Heteroaggregation, repeptization and stability in mixtures of oppositely charged colloids. Journal of Colloid and Interface Science 278, 115–125.

186. Rautureau, M., Caillère, S., Hénin, M., 1989. Les argiles. éd. Septima, Paris, 127 pp.

187. Reuss, F. F., 1809. Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique. Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou, 2, 327-337.

188. Rivers, R.D., 1978. Method of Injection Molding Powder Metal Parts. US Patent 4133480.

189. Robert, M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Paris, Masson. 244 p.

190. Robert M., Tessier D., 1990. Nouvelles données sur la genèse et l'organisation des argiles des sols. Relations avec les propriétés. Mélanges offerts à Stéphane Hénin. Sol-Agronomie-Environnement, Orstom, Paris, 189 p.

191. Romagnoli, M., Andreola, F., 2007. Mixture of deflocculants: A systematic approach. Journal of the European Ceramic Society 27, 1871–1874

192. Ruellan, A., Dosso, M., 1993. Regards sur le sol. Editions Foucher et Aupelf, Paris – 192 pp.

193. Sacanna, S., Pine, D.J., 2011. Shape-anisotropic colloids: Building blocks for complex assemblies. Current Opinion in Colloid & Interface Science 16, 96–105.

194. Santacruz, I., Nieto, M.I., Moreno, R., Ferrandino, P., Salomoni, A., Stamenkovic, I., 2003. Aqueous injection moulding of porcelains. Journal of the European Ceramic Society 23, 2053–2060.

195. Scales, P.J., Johnson, S.B., Healy, T.W., Kapur, P.C., 1998. Shear yield stress of partially flocculated colloidal suspensions. AIChE J. 44, 538–544.

196. Schindler, P.W., Fürst, B., Dick, R., Wolf, P.U., 1976. Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, and Pb^{2+}. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 55, Issue 2, Pages 469-475.

197. Schroth, B.K., Sposito, G., 1997. Surface charge properties of kaolinite. Clays Clay Miner. 45, pp. 85–91.

198. Schudel, M., Behrens, S. H., Holthoff, H., Kretzschmar, R., Borkovec, M., 1997. Absolute aggregation rate constants of hematite particles in aqueous suspensions: a comparison of two different surface morphologies. J. Colloid Interface Sci. 196, 241–253.

199. Schwertmann, U., 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), Iron in Soils and Clay Minerals. NATO ASI Series Reidel, Dordrecht, pp. 267– 308.

200. Schwertmann, U., Cambier, P., Murad, E., 1985. Properties of goethites of varying crystallinity. Clays Clay Mineral. 33, 369–378.

201. Schwertmann, U., Fechter, H., 1994. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. Clay Miner. 29, 87–92.

202. Schwertmann, U., Taylor, R.M., 1972. The transformation of lepidocrocite to goethite. Clays and Clay Minerals, Vol. 20, pp. 151-158.

203. Secor, R.B., Radke, C.J., 1985. Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles. J. Colloid Interface Sci. 103, 237–244.

204. Song, F., Guana, J., Fana, X., Yan, G., 2009. Single-crystal star-like arrayed particles of hematite: Synthesis, formation mechanism and magnetic properties. Journal of Alloys and Compounds 485, 753–758.

205. Sposito, G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 234 pp.

206. Sposito, G., 1992. *Characterization of particle surface charge.* In: Buffle J, van Leeuwen, editors. Environmental particles. Chelsea, MI: Lewis Publ. p 291-314.

207. Stampfl, P.P., 1969. *Ein basisches eisen-II-III-karbonat in rost.* Corros. Sci., 9, 185-187.

208. Stern, O., 1924. *Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht*. Z Elektrochem., 30, 508-516.

209. Stevenson, F.J., 1994. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, New York.

210. Strauss, R., Brümmer, G. W., Barrow, N. J., 1997a. *Effects of crystallinity of goethite: I. Preparation and properties of goethites of differing crystallinity*. Eur. J. Soil Sci. 48, 87–99.

211. Strauss R., Brümmer G. W., Barrow N. J., 1997b. *Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate.* Eur. J. Soil Sci. 48, 101–114.

212. Sugimoto, T., Khan, M.M., Muramatsu, A., Itoh, H., 1993. *Formation mechanism of monodisperse peanut-type α-Fe_2O_3 particles from condensed ferric hydroxide gel*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 79, Issues 2-3, Pages 233-247.

213. Sugimoto, T., Wang, Y., Itoh, H., Muramatsu, A., 1998. *Systematic control of size, shape and internal structure of monodisperse α-Fe2O3 particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 134, Issue 3, Pages 265-279.

214. Tardy, Y., 1993. Pétrologie des Latérites et des Sols Tropicaux. Masson, 460 p.

215. Tardy, Y., Nahon, D., 1985. *Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe^{3+}-kaolinite in bauxites and ferricretes; an approach to the mechanism of concretion formation*. American Journal of Science, Vol. 285, p.865-903

216. Tessier, D., 1990. *Behaviour and microstructure of clay minerals.* In DeBoodt, M.F., Hayes, M.H.B., Herbillon A. , (eds),. Soil Colloids and Their Associations in Aggregates. Plenum, New York and London, pp. 598.

217. Tessier, D., Berrier, J., 1979. *Utilisation de la microscopie électronique à balayage dans l'étude des sols. Observations de sols humides soumis à différents pF*. Science du sol 1, 67-82.

218. Tewari, P.H., McLean, A.W., 1972. *Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 40, Issue 2, Pages 267-272.

219. Tewari, P.H., Campbell, A.B., 1976. *Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 55, Issue 3, Pages 531-539.

220. Theng, B.K.G., 1980. *Soils with variable charge*. New Zealand Society of Soil Science, 448 pages.

221. Theng, B. K. G., 1979. *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Developments in soil science, 9, XII, pp. 362.

222. Thiessen, P.A., 1942. *Wechselseitige adsorption von kolloiden*. Zeit. Electrochem., Bd. 48, p. 675-681.

223. Tombacz, E., Szekeres, M., 2004. *Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions : the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*. in Applied Clay Science, 27, p. 75– 94

224. Tombacz E., Szekeres M., 2006. *Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite*. in Applied Clay Science, 34, p. 105– 124

225. Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., Delon, J.F., 1999. *Layer charge and electrophoretic mobility of smectites*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 159, Issues 2-3, Pages 351-358

226. Thomas, P., 2006. Carrière de kaolin et altération des leucogranites de Ploemeur (56). http://planet-terre.ens-lyon.fr/

227. Tombácz, E. Libor, Zs., Illés, E. Majzik, A. Klumpp, E., 2004. *The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles*. Org. Geochem. 35, 257.

228. Torres Sanchez, R.M., Rouxhet, P.G., Stone, W.E.E., Herbillon, A.J. 1990. *Interaction of stable and metastable monomeric iron(III) species with a kaolinitic soil clay*. In De Boodt et al. (eds), Soil Colloids and Their Associations in Aggregates. Plenum, New York and London, p. 105.

229. Touret, O., Pons, C.H., Tessier, D., Tardy, Y., 1990. *Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau*. Clay Miner., 25 : 217-233.

230. Trolard, F., 2006. *Fougerite: From field experiment to the homologation of the mineral*. C. R. Geoscience 338, 1158–1166.

231. Trolard, F., Abdelmoula, M., Bourrié, G., Humbert, B., Génin, J.-M.R., 1996. *Mise en évidence d'un constituant de type « rouilles vertes » dans les sols hydromorphes – Proposition de l'existence d'un nouveau minéral : la « fougérite »*. C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa 323, 1015–1022.

232. Trolard, F., Bourrié, G., 2005. La *couleur de peau de la Terre et l'histoire particulière des sols bleus*. Echos science, numéro 2, p°10-12.

233. Trolard, F., Tardy, Y., 1987. *The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particle size*. Geochimica et Cosmochimica Acta Volume 51, Issue 4, p° 945-957.

234. Tsui, E.M., Cortalezzi, M.M., Wiesner, M.R., 2007. *Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors.* Journal of Membrane Science, Volume 306, Issues 1-2, Pages 8-15

235. Turkevich J., 1985. *Colloidal Gold Part II: Colour, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties. Gold Bulletin*. vol. 18, pp.125 – 131.

236. Van Damme, H., Lemaire, E., Levitz, P., 1991. *La physique de la boue*. Pour la science, n°167, 82-90

237. Van Damme, H., 2002. *L'eau et sa représentation*, dans Mécanique des sols non saturés, Coussy et Fleureau (dir.), Hermès-Lavoisier, coll. « Mécanique et ingénierie des matériaux », Paris, 2002, 23-68.

238. Van Geen, A., Robertson, A. P., Leckie, J. O., 1994. *Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters*. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2073–2086.

239. Van Olphen, H., 1963. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.

240. Van Raij, B., Peech, M., 1972. *Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36, 587-593.

241. Venema, P., Hiemstra, T., Weidler, P. G., Van Riemsdijk, W. H., 1998. *Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron (hydr)oxides*. J. Colloid Interface Sci. 198, 282–295.

242. Vidal H., 1963. *La terre armée*. Ouvrage paru en 1963 non identifié

243. Vidal H., 1972. *La terre armée*. Annales de l'institut technique du bâtiment et des travaux publics, supplément au n°299.

244. Villalobos, M., Antelo, J., 2011. *A unified surface structural model for ferrihydrite: proton charge electrolyte binding, and arsenate adsorption.* Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 27(2) 139-151.

245. Villalobos, M., Cheney, M.A., Alcaraz-Cienfuegos, J., 2009. *Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability*. Journal of Colloid and Interface Science 336, 412–422.

246. Villalobos, M., Leckie, J. O., 2000. *Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO_2 conditions*. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3787–3802.

247. Vysostskii, G.N., 1905. *Gley*. Pochvovedeniye 4, 291–327.

248. Walker, P.J., 2004. *Strength and erosion characteristics of earth blocks and earth block masonry*. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 16, N° 5, pp. 497 - 506,

249. Wan, J., Tokunaga, T. K., 1998. *Measuring Partition Coefficients of Colloids at Air-Water Interfaces.* Environ. Sci. Technol. 32, 3293-3298.

250. Wan, J., Tokunaga, T.K., 2002. *Partitioning of clay colloids at air–water interface.* J. Colloid Interface Sci. 247, 54–61.

251. Vandeperre, L.J., De Wilde, A.M., Luyten, J., 2003. *Gelatin gelcasting of ceramic components*. Journal of Materials Processing Technology, 135, 312–316.

252. Wiese, G.R., Healy, T.W., 1975. *Heterocoagulation in Mixed TiO_2-Al_2O_3 Dispersions.* J. Colloid Interface Sci., 52, 458.

253. Williams, D.J.A., Williams, K.P, 1978. *Electrophoresis and zeta potential of kaolinite*. Journal of Colloid and Interface Science, Volume 65, Issue 1, Pages 79-87.

254. Xie, Z.P., Wang, X., Jia, Y., Huang, Y., 2003. *Ceramic forming based on gelation principle and process of sodium alginate*. Materials Letters 57, 1635– 1641.

255. Xuan, S., Fang, Q., Hao, L., Jiang, W., Gong, X., Hua, Y., Chen, Z., 2007. *Fabrication of spindle Fe2O3@polypyrrole core/shell particles by surface-modified hematite templating and conversion to spindle polypyrrole capsules and carbon capsules*. Journal of Colloid and Interface Science 314, 502–509.

256. Yates, D. E., 1975. *The Structure of the Oxide/Aqueous Electrolyte Interface*. Ph.D. Thesis. University of Melbourne, Melbourne, Australia.

257. Yong, R. N., Ohtsubo, M., 1987. *Interparticle action and rheology of kaolinite-amorphous iron hydroxide (ferrihydrite) complexes.* Applied Clay Science, Volume 2, Issue 1, Pages 63-81.

258. Yopps, J.A., Fuerstenau, D.W., 1964. *The Zero Point of Charge of Alpha-Alumina*. J. Colloid Sci. , 19, 61.

259. Yu, T.R., 1997. *Chemistry of Variable-Charge Soils*. Oxford University Press, Oxford-New York, pp. 505.

260. Zhang, Y., Charlet, L., Schindler, P.W., 1992. *Adsorption of protons, Fe(II) and Al(III) on lepidocrocite (γ-FeOOH)*. Colloids Surf. 63(3–4), 259–268.

261. Zeltner, W. A., Anderson, M. A., 1988. *Surface charge development at the goethite/aqueous solution interface: Effects of CO_2 adsorption*. Langmuir 4, 469–474.

ANNEXE 3

PROGRAMME NATIONAL DE RECHERCHE
SUR LA CONNAISSANCE ET LA CONSERVATION DES MATERIAUX DU PATRIMOINE CULTUREL
(PNRCC)
Appel à projets de recherche 2011

Ministère de la Culture et de la Communication



PaTerre+
Interactions argiles/biopolymères :
Patrimoine architectural en Terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale
09/2011-09/2013

Groupe de travail 1

Description des molécules des stabilisants organiques & Description de la nature des interactions physico-chimiques entre ces molécules naturelles et les argiles

---

Septembre 2013



Aurélie Vissac, Lucile Couvreur, Mariette Mœvus, Laetitia Fontaine, Romain Anger
Laboratoire CRAterre-ENSAG
60, avenue de Constantine - BP2636
38036 Grenoble Cedex 2

Le projet **Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural en Terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale (PaTerre+)** est financé par le Ministère de la Culture et de la Communication (MCC) dans le cadre de l'appel à projets de recherche 2011 du PNRCC (Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel).

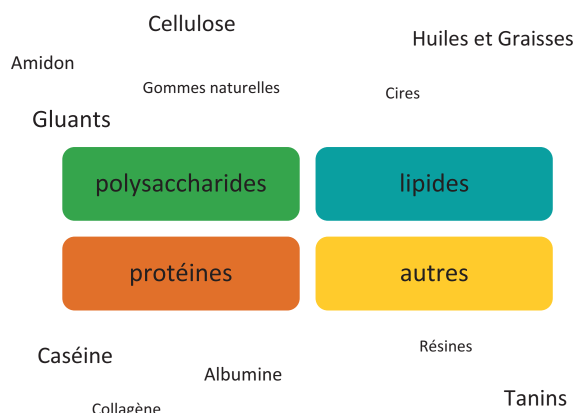
Ce projet, initié en septembre 2011 et qui se poursuivra jusqu'en septembre 2013, rassemble 3 partenaires de recherche :

- CRAterre-ENSAG
- l'unité de recherche AE&CC de l'ENSA Grenoble
- le laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)

Le présent document correspond au rapport du groupe de travail 1, intitulé « Description des molécules des stabilisants organiques & Description de la nature des interactions physico-chimiques entre ces molécules naturelles et les argiles ». Ce groupe de travail est piloté par AE&CC, avec la participation de CRAterre-ENSAG.

Introduction

L'inventaire des recettes traditionnelles, première étape de ce projet à permis de proposer une classification des substances ainsi répertoriées (schéma ci-dessous) : les polysaccharides, les protéines, les lipides et les autres substances.



En s'appuyant sur l'état de l'art des connaissances de Romain Anger, sur la nature des colloïdes du sol et leurs interactions, le présent rapport détaille les interactions physico-chimiques entre ces colloïdes et les biopolymères mis en jeu lors de la stabilisation organique.

Cet état de l'art, basé sur des recherches bibliographiques dans la littérature scientifique, s'attache à décrire les biopolymère et les interactions avec la fraction argileuse de la terre en sélectionnant une ou deux molécules pour chacun de ces quatre groupes :
- Cellulose et amidon pour les polysaccharides
- Caséine et albumine pour les protéines
- Huile de lin pour les lipides
- Tanins pour le groupe « autres molécules complexes »

Ces molécules sont celles dont l'usage semble le plus courant.

La première partie du présent état de l'art est une introduction sur les macromolécules en général. Les mots courants dans ce domaine sont définis.

La deuxième partie s'attachera à décrire un ou plusieurs biopolymères de chacune des quatre catégories. Il s'agit, grâce à ce premier chapitre, de bien comprendre <u>le comportement d'un stabilisant seul</u> dans un milieu aqueux.
Cette description porte sur l'origine dans le vivant de la molécule, puis de sa structure moléculaire. Les propriétés de surfaces seront ensuite décrites pour mieux expliquer les changements superficiels ou structurels qui accompagnent les variations des conditions du milieu. Plus précisément, les changements dus au pH, à la force ionique et à la température seront étudiés.

Enfin, la troisième partie abordera <u>les interactions entre ces molécules du vivant et la fraction argileuse de la terre</u>. La description de ces interactions complexes devrait permettre de mieux comprendre le phénomène de la stabilisation organique à l'échelle microscopique.

Sommaire

Polymères en solution aqueuse

Généralités

Un polymère est un matériau constitué de molécules de masse moléculaire élevée, dites macromolécules. Par extension on nomme polymères ces macromolécules, qui sont généralement construites par la répétition d'un motif de base dit monomère. Ce sont de longues chaînes constituées bien souvent par le même maillon qui se répète des milliers de fois.

Macromolécules organiques

Si l'on associe souvent les matériaux polymères à des matériaux synthétisés par la main de l'homme (exemple des matériaux plastiques et des produits issus de la pétrochimie), il ne faut pas oublier que de nombreux polymères existent dans la nature. On parle de polymères biosourcés. C'est le cas des macromolécules qui ont été recensées comme stabilisants pour les enduits terre regroupés en quatre classes distinctes : les polysaccharides, les protéines, les lipides et les molécules complexes.
La plupart des polymères du vivant sont organiques. Il existe cependant des polymères dont la chaîne ne contient aucun atome de carbone (polymères inorganiques ou hybrides). Parmi eux, il existe des polymères neutres et des polymères chargés (positivement ou négativement), en raison de groupes fonctionnels branchés sur leur chaînes, capables de se dissocier en milieu aqueux.

Conformation

Ces longues chaînes polymères peuvent occuper des volumes très variés en prenant des formes différentes. Suivant les conditions du milieu, une macromolécule peut être totalement rigide et étirée, flexible et en forme de pelote aérée ou encore toute regroupée sur elle-même formant une petite boule. Ces différentes configurations spatiales sont appelées conformations. Les plus courantes sont l'hélice (en anglais *helix*), la pelote statistique (*random coil*) et la sphère compacte (*sphere*).
Un polymère est caractérisé par de nombreux paramètres, à commencer par sa masse moléculaire (Mw) en $g.mol^{-1}$ et son degré de polymérisation (DP), sans unité. Sa flexibilité est caractérisée par sa longueur de persistance (Lp) qui indique la longueur à partir de laquelle la rigidité d'un maillon ne détermine plus l'orientation de ses maillons voisins. Plus Lp est faible, plus la molécule est flexible (Fig. 1). Une chaîne très rigide a une conformation bien définie et les conditions du milieu ont peu d'influence sur sa forme. Au contraire, la conformation d'une chaîne flexible est changeante car elle est très sensible au conditions de température, pH et force ionique du milieu.

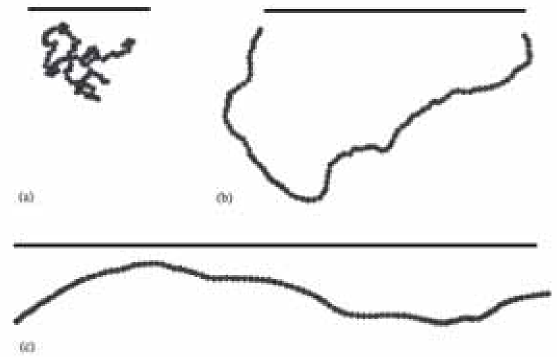


Fig. 1 Simulation Monte-Carlo d'un polymère neutre constitué de 100 monomères de diamètre b, avec différentes longueurs de persistance (a) Lp/b=2, (b) Lp/b=10 (c) Lp/b=100 (Netz and Andelman, 2003).

Charge

Ces polymères ioniques sont appelés polyélectrolites anioniques ou cationiques. Leur état de charge varie en fonction du pH et dépend de leur point iso - électrique (PIE), pH pour lequel les charges négatives et positives s'équilibrent.
Les charges positives apparaissent lorsque la molécule porte des groupes basiques, qui se déprotonnent à un pH très haut, comme les amines ($-N(CH_3)_3$), alors que les charges négatives sont dues à des groupes acides, qui se déprotonnent à un pH très bas, comme les groupes carboxyles (–COOH), sulfoniques ($-SO_3H$) et phosphoriques ($-PO_3H$).

L'état de charge d'un groupe fonctionnel dépend de son acidité, définie par la constante d'acidité qui indique son degré de dissociation dans l'eau (pKa). Les acides faibles, peu dissociés, ont un pKa positif, tandis que les acides forts ont un pKa négatif. Le pKa d'un groupe peut légèrement varier en fonction de son environnement chimique et donc aussi en fonction de la macromolécule à laquelle il est fixé. Dans le cas où la macromolécule porte plusieurs sortes de groupes fonctionnels, sont état de charge global prend en compte l'état de charge de tous les différents groupes de surface.

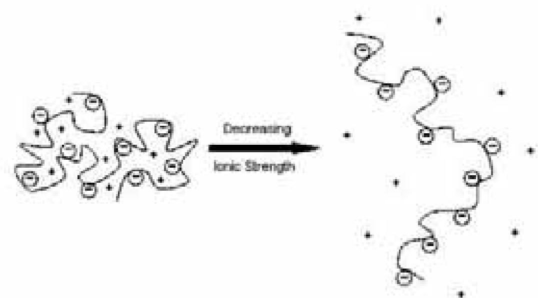


Fig. 2 Expansion d'un polyélectronilte anionique avec la diminution de la force ionique. (Bolto and Gregory, 2007)

Un polyéctrolyte placé en solution aqueuse, peut adopter différentes conformations, en raison des interactions électrostatiques entre ses groupes fonctionnels. Plus ceux-ci se repoussent entre eux, plus le polymère aura tendance à se déployer. La charge apparente des groupes fonctionnels pouvant varier en fonction du pH et de la force ionique, la conformation du polymère dépend des caractéristiques du milieu (Fig. 2).

En plus de l'importance des interactions polymère - solvant, le comportement de polymères en solution dépend, à partir d'une certaine concentration en polymère, des interactions entre macromolécules. Cette concentration critique, dite *concentration de recouvrement géométrique,* est notée c*. En régime dilué, c'est-à-dire pour une concentration inférieure à c*, ce sont les interactions avec le solvant qui prédominent. En revanche, lorsque la concentration devient supérieure à c*, il s'agit du régime semi dilué. Les interactions entre polymères sont alors prépondérantes (Fig. 3).

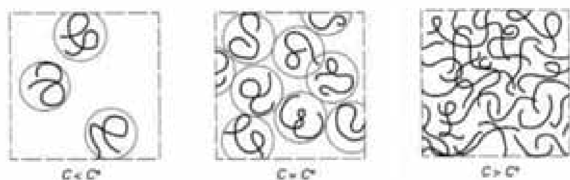


Fig. 3 Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement séparant les domains dilués (c<c*) et semi-dilués (c>c*). (De Gênes, 1979)

Dans un régime semi dilué, les macromolécules peuvent être plus ou moins enchevêtrées selon la nature de leurs interactions, attractives ou répulsives. A l'échelle macroscopique, cet enchevêtrement a des conséquences sur les propriétés rhéologiques de la solution. Plus les molécules sont liées entre elles, plus la solution est visqueuse.

Dans certaines conditions on peut même obtenir un gel constitué d'un réseau tridimensionnel de macromolécules qui baignent dans un solvant. On appelle cette transformation une transition sol-gel.

On distingue les gels chimiques des gels physiques. Dans un gel chimique, les monomères sont associés entre eux par des points réticulations qui sont formés par des liaisons covalentes. Dans un gel physique, ce sont au contraire des liaisons faibles qui unissent les macromolécules. Il existe plusieurs mécanismes (liaisons hydrogènes, interactions hydrophobes, etc.) qui sont résumés sur la Fig. 4.

Dans le cas de liaisons fortes, la transition sol-gel est irréversible : un gel chimique, très stable, peut être liquéfié uniquement par la dégradation, définitive, de ces macromolécules. En revanche, dans le cas des gels physiques, la modification des conditions physico-chimiques du milieu (température, pH, proportions solvant/polymère, etc.) peut permettre de liquéfier le gel et de le reformer.

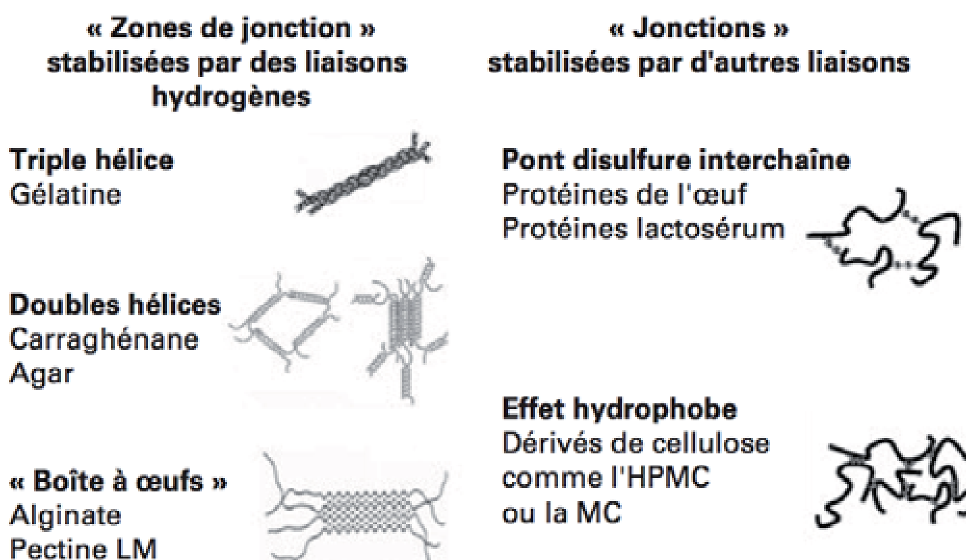


Fig. 4 Différents mécanismes pour la formation de gels physiques. (Michon et al., 2010)

Les macromolécules stabilisantes

Description

Les polysaccharides

Macromolécules du vivant, les polysaccharides sont des glucides complexes qui contiennent au moins une dizaine de sucres simples. Ces polymères sont généralement de très longues molécules. Leur motif de répétition, l'ose, est une chaîne formée de 3 à 9 atomes de carbone dont chacun porte un groupe hydroxyle (OH), excepté le premier qui porte un groupe carbonyle (C=O). La **Fig. 5** est une représentation du glucose. Il s'agit d'un hexose (ose à 6 atomes de carbone) qui existe sous deux formes D et L, symétriques par rapport à un plan.

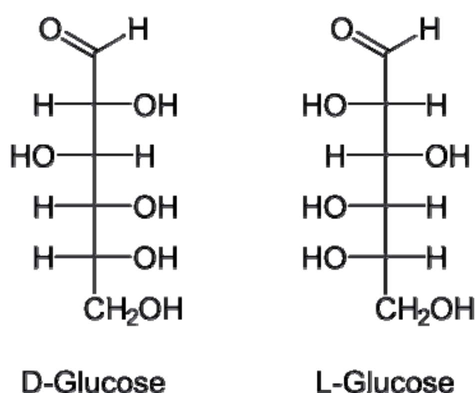


Fig. 5 Molécules de D- et L-glucose, en projection de Fischer. (http://fr.wikipedia.org/wiki/Glucose)

Les polysaccharides sont essentiellement constitués de pentoses et d'hexoses tels le glucose, le mannose, le galactose et le fructose. Chaque ose se trouve dans la nature sous différentes configurations. Ils se trouvent la plupart du temps sous forme cyclique. En outre, certains oses comme le D-glucose présentent deux variantes, α et β, selon l'orientation du groupe OH situé sur le carbone n°1 (**Fig. 6**).

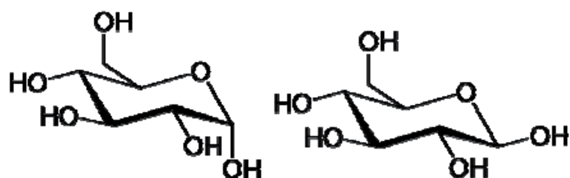


Fig. 6 Molécule de α-D-glucopyranose et β-D-glucopyranose. (http://fr.wikipedia.org/wiki/Glucose)

Pour former les polysaccharides, les sucres simples s'assemblent en formant une liaison osidique. Cette liaison covalente résulte de la condensation entre le groupe hydroxyle (réducteur) de la fonction alcool du carbone hémiacétalique d'un ose et l'hydrogène libre de l'autre ose. La formation de la liaison produit une molécule d'eau. La liaison porte le numéro des carbones auxquels sont rattachés les groupes hydroxyles impliqués dans la réaction. Suivant la position du groupe hydroxyle relié au carbone n°1, le carbone hémiacétale, la liaison peut être α ou β. Le maltose, l'isomaltose et la cellobiose (**Fig. 7**) sont tous les trois des diholosides (disaccharides) composés de deux anneaux de glucose. Ils diffèrent par le type de liaison osidique qui relie leurs deux unités. Ces trois sucres illustrent quelques unes des nombreuses possibilités de la liaison osidique.

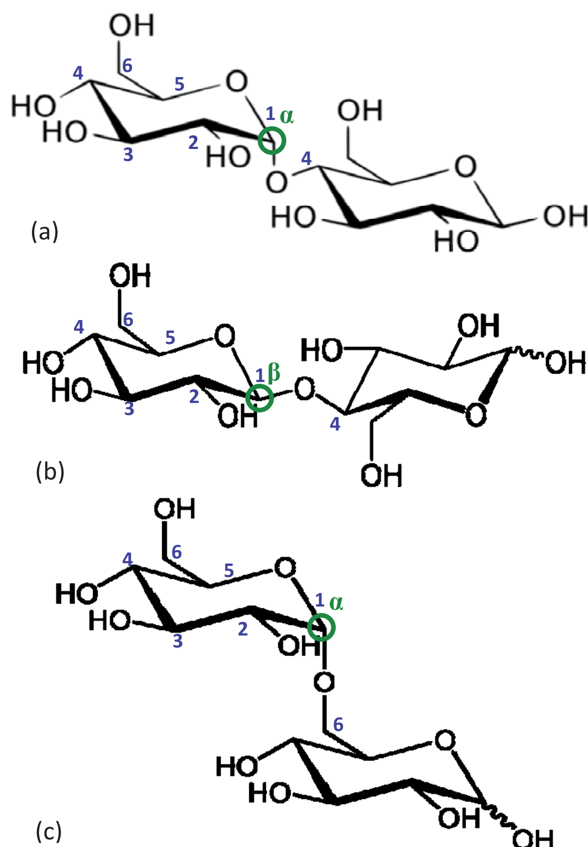


Fig. 7 liaisons osidiques : (a) Le maltose α (1,4) D-glucopyranose, (b) la cellobiose β (1,4) D-glucopyranose,(c) l'isomaltose α (1,6) D-glucopyranose.

La taille d'un polysaccharide, paramètre qui prend son importance lorsqu'on décrit les phénomènes d'interaction avec d'autres particules est donnée sur la **Fig. 8** : deux maillons mesurent 1 nm. Un polysaccharide de degré de polymérisation 10000 (degré moyen), mesurerait donc, en conformation déployée, 10 µm.

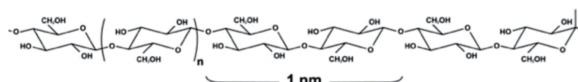


Fig. 8 Ordre de grandeur d'une molécule de polysaccharide. D'après (Azeredo, 2009).

La cellulose

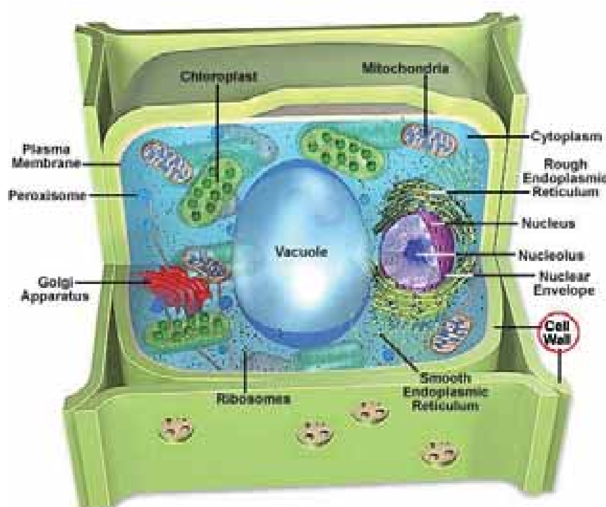


Fig. 9 Schéma représentant une cellule végétale
http://micro.magnet.fsu.edu/cells/plants/images/plantcell450.jpg

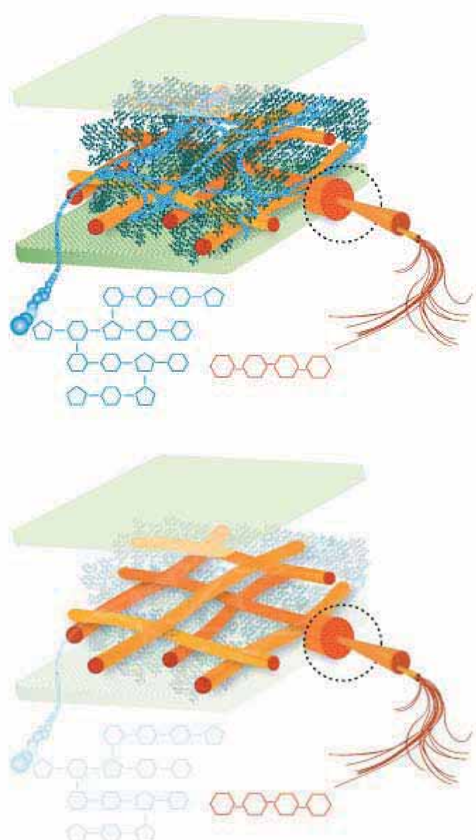


Fig. 10a Paroi secondaire : en orange les fibres de cellulose dans leur matrice de lignine (en vert) et d'hémicellulose (en bleu), 10b Même schéma avec seulement les fibres de cellulose
http://www.ceres.net/aboutus/AboutUs-Biofuels-Carbo.html

Biomasse et paroi végétale

La cellulose est la macromolécule la plus abondante dans le règne végétal. Les organismes réalisant la photosynthèse, comme les plantes, les algues et certaines bactéries, fabriquent chaque année plus de 100 tonnes de matière organique en fixant du dioxyde de carbone (CO_2) (**Pérez et Mackie, 2001**). La moitié de cette biomasse est composée de cellulose. Principal constituant des plantes, elle a un rôle structurel essentiel des parois cellulaires (**O'Sullivan, 1997**). La cellulose est également très présente dans le bois et le coton, ainsi que dans les fibres naturelles notamment celles utilisées dans le textile (lin, chanvre, jute).

Toutes les cellules végétales sont entourées par une paroi cellulaire (*cell wall* **Fig. 9** : en vert) rigide, constituée essentiellement de cellulose. Cette deuxième enveloppe apporte de la résistance structurelle à la cellule, elle l'empêche d'éclater.

Les plantes aquatiques sont portées par l'eau et n'ont pas besoin de se maintenir par elles-mêmes comme les plantes terrestres qui s'élèvent contre la gravité (**Lapierre et Baumberger, 2009**). Leur paroi cellulaire est double. La paroi primaire composée de cellulose, hémicelluloses et pectines est souple et extensible. Elle permet la croissance de la cellule. Cette élongation a lieu lorsque les cellules sont très jeunes.

La paroi secondaire, beaucoup plus rigide, se met en place peu à peu lors de la différentiation de la cellule jusqu'à devenir la plus importante. Cette deuxième paroi devient un véritable tissu de soutien grâce à sa matrice de lignine et d'hémicellulose dans laquelle sont entremêlées les fibres de cellulose (**Fig. 10a**).

La cellulose se présente, à l'échelle de la cellule (de 40 µm à 3 mm), sous forme de fibres enchevêtrées les unes aux autres (**Fig. 10b** fibres oranges). C'est ce tissage naturel qui apporte à la paroi cellulaire une bonne résistance.

Ces fibres de cellulose sont reliées entres elles grâce aux longues chaînes d'hémicellulose (**Fig. 10a** fibres bleues) par des liaisons de type hydrogène ou Van der Waals. Ces dernières, en pontant les fibres de cellulose enchevêtrées, verrouillent et rigidifient le réseau de fibres de cellulose. Les hémicelluloses sont des polymères ramifiés

Enfin, les fibres baignent dans une matrice de lignine (**Fig. 10a** matrice vert sapin). C'est le « ciment » de la paroi cellulosique. La lignine représente le deuxième composant de la biomasse, après la cellulose (en masse sèche). La lignine est un polymère complexe

qui rend la paroi cellulaire imperméable, permettant le transport de l'eau et des éléments nutritifs à travers le système vasculaire et protégeant les plantes de l'invasion microbienne.

Certains végétaux contiennent plus de lignine que d'autres. C'est le cas du bois, matériau très rigide. **Godin et al. (2010)** compare dans la **Tab. 1** les teneurs en cellulose, hémicelluloses et lignine de différents biomasses lignocellulosiques. Plus ces végétaux sont rigides, plus ils contiennent de la lignine. La majorité de ces plantes et arbres contiennent entre 35 et 45 kg.100kg^{-1} MS (masse sèche) de cellulose. Le chanvre se détache des autres avec une valeur de 60 kg.100kg^{-1} MS.

Ainsi, tous les stabilisants de la terre dérivés des fibres végétales, tels le papier, les pailles, la bale de riz, le foin, mais aussi les macérations et décompositions de divers végétaux, la terre de termitière, la bouse de vache et le crottin de cheval, sont susceptibles de contenir de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine.

Structure de la cellulose

Chaîne moléculaire

La cellulose est un polysaccharide, un homopolymère linéaire dont le motif de répétition est le β-D-glucopyranose (anhydroglucose). Ces sucres simples sont liés entre eux par des liaisons osidique (1→4). La cellobiose, qui regroupe deux anhydroglucoses orientés différemment, est l'unité de construction de la cellulose.

Chaque unité d'anhydroglucose (= β-D-glucopyranose) possède des groupes hydroxyles (OH) attachés aux carbones C2, C3 et C6.
Le nombre de motifs de β-D-glucopyranose dont la conformation est en forme de « chaise », détermine le degré de polymérisation de la cellulose.

Dans la nature, les chaînes de cellulose native ont un degré de polymérisation (nombre d'unités de glucopyranose) d'environ 10 000 pour le bois et jusqu'à 15 000 pour le coton (**O'Sullivan, 1997**).

Biomasse lignocellulosique	Cellulose (kg.100kg-1 MS)	Hémicelluloses (kg.100kg-1 MS)	Lignine (kg.100kg-1 MS)
Bagasse de canne à sucre (*Saccharum officinarum* L.) (10)	40,1 ± 6,7	26,3 ± 6,3	17,9 ± 6,8
Fétuque (*Festuca arundinacea* Schreb.) (5)	33,3 ± 2,7	30,4 ± 1,8	6,5 ± 2,2
Maïs fibre (*Zea mays* L.) (6)	38,0 ± 3,8	27,4 ± 1,2	7,3 ± 1,6
Miscanthus (*Miscanthus* sp.) (4)	44,0 ± 4,8	25,4 ± 2,2	20,4 ± 4,8
Paille d'avoine (*Avena sativa* L.) (5)	35,5 ± 4,6	24,3 ± 6,5	13,7 ± 4,0
Paille de blé (*Triticum aestivum* L.) (27)	36,6 ± 5,7	29,8 ± 7,7	16,9 ± 4,7
Paille de maïs grain (*Zea mays* L.) (12)	37,3 ± 5,1	25,4 ± 4,3	15,8 ± 3,6
Paille d'orge (*Hordeum vulgare* L.) (17)	40,4 ± 7,8	25,6 ± 5,1	12,7 ± 3,6
Paille de riz (*Oryza sativa* L.) (32)	35,3 ± 4,5	26,7 ± 4,9	9,8 ± 5,5
Paille de seigle (*Secale cereale* L.) (3)	37,0 ± 3,0	28,9 ± 1,0	12,7 ± 9,6
Panic érigé (*Panicum virgatum* L.) (36)	38,3 ± 3,8	31,2 ± 2,9	8,4 ± 3,9
Ray-grass italien (*Lolium multiflorum* Lam.) (4)	23,1 ± 4,8	18,7 ± 6,3	4,3 ± 2,4
Sorgho fibre (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) (7)	42,3 ± 2,6	26,2 ± 0,6	8,0 ± 0,4
Sorgho fourrager (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) (18)	28,3 ± 4,6	22,8 ± 3,6	8,7 ± 3,9
Chanvre (*Cannabis sativa* L.) (15)	60,3 ± 6,2	16,8 ± 3,9	6,8 ± 3,4
Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) (6)	53,2 ± 4,1	18,4 ± 1,4	7,9 ± 1,2
Hêtre (*Fagus sylvatica* L.) (3)	45,4 ± 1,9	27,9 ± 6,8	23,1 ± 1,3
Peuplier (*Populus* sp.) (4)	42,0 ± 2,9	22,0 ± 6,2	24,8 ± 3,8
Saule (*Salix* sp.) (2)	46,5 ± 13,5	18,5 ± 6,4	20,0 ± 1,4
Douglas (*Pseudotsuga* sp.) (3)	48,8 ± 7,6	21,1 ± 11,4	25,9 ± 2,2
épicea (*Picea* sp.) (4)	44,3 ± 4,2	26,1 ± 3,7	28,4 ± 0,7

Tab. 1 Teneurs en cellulose et lignine avec leurs écarts-types de diverses biomasses cellulosique. Le nombre entre parenthèse, après le nom latin, indique le nombre de valeurs à partir duquel les moyennes sont faites. (Godin et al., 2010)

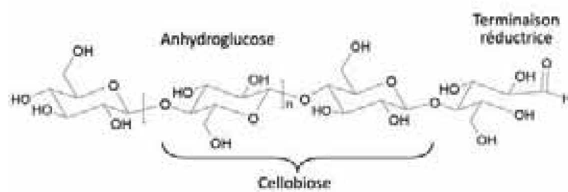


Fig. 11 **Molécule de cellulose**

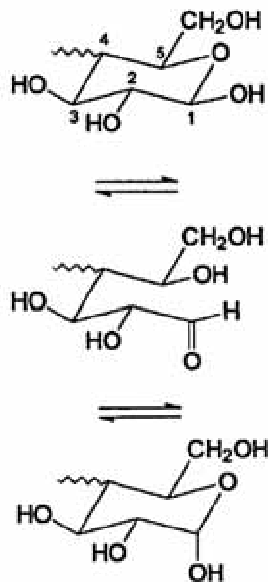


Fig. 12 **Formes possible de l'extrémité réductrice de la chaîne de cellulose. Il s'agit d'un équilibre entre les deux fonctions cycliques hémiacétales et la fonction aldéhyde (forme intermédiaire) haute polaire mais moins fréquente.**

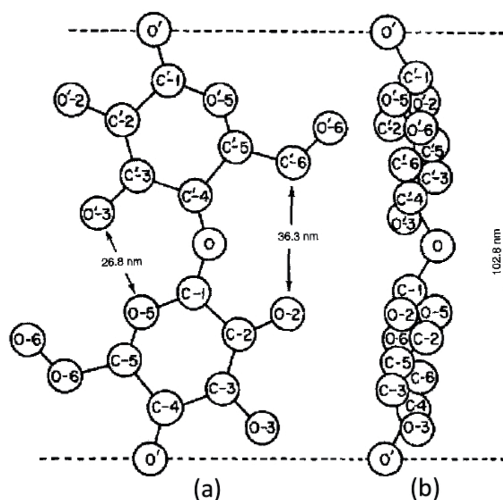


Fig. 13 **Modèle de représentation spatiale (rotation de 180° de la liaison glucosidique) de deux motifs de β-D-glucopyranose selon une direction (a) perpendiculaire aux anneaux de glucose, (b) parallèle aux anneaux de glucose.**

La chaîne de cellulose a un sens car elle possède deux extrémités chimiquement différentes (Fig. 11). Une des extrémités est constituée d'une unité de D-glucopyranose dans laquelle le carbone anomèrique (C1) est engagé dans la liaison glucosidique, tandis que l'autre possède le carbone anomèrique libre (Pérez et Mazeau, 2005).

Cette deuxième extrémité est variable (Fig. 12). Elle présente soit une fonction aldéhyde (propriétés réductrices) soit une fonction cyclique hémiacétale (produit de la réaction de condensation d'un alcool et d'un aldéhyde). Ces deux formations sont en équilibre. La fonction cyclique est plus fréquente. Cette extrémité de chaîne de cellulose est très polaire : la liaison C = O est fortement polaire.

Selon Hon (1994), la configuration en forme de chaîne des anneaux de glucopyranose est la structure la plus favorable.
Chaque unité d'anhydroglucose est tournée de 180° autour de l'axe de chaîne, par rapport à l'unité précédente (O'Sullivan, 1997). La chaîne de cellulose s'organise, donc, en forme d'hélice (Fig. 13) qui effectue un tour toutes les deux unités de sucre simple, c'est-à-dire à peu près tous les 103 nm.

Nanofibrilles, Microfibrilles ou Macrofibrilles ?

Les simples chaînes 1,4- β-glucan, molécules de cellulose, d'une centaine de nanomètres de long, ne se trouvent pas librement dans la nature, mais associées les unes aux autres (Lutzen et al., 1983). En effet, elles se regroupent et s'organisent en très petites fibres, stabilisées latéralement par des ponts hydrogènes (Hon, 1994). La plus petite unité que l'on rencontre dans la nature est la fibrille élémentaire dont le diamètre avoisine les 3 nm. Zhao et al. (2007) étudient les microfibrilles de coton au Microscope Electronique à Balayage après hydrolyse partielle faisant apparaître la structure et sous-structure des fibrilles. Ils observent un diamètre compris entre 7 et 9 nm, ce qui confirme l'ordre de grandeur du nanomètre.

Liaisons inter et intra chaînes de cellulose

Dans la nature, la cellulose native se trouve sous forme plus ou moins organisée. Certaines parties des microfibrilles de cellulose sont cristallines. Les molécules de cellulose sont bien ordonnées les unes par rapports au autres, des ponts hydrogène se forment entre les différentes chaînes.
Les groupes hydroxyles, en position équatoriale sur la chaîne de cellulose, sont situés idéalement pour former des liaisons hydrogènes avec d'autres groupes hydroxyles ou atomes d'oxygènes.

Selon la plupart des auteurs, il existe deux principaux types de liaisons (Fig. 14):
- intramoléculaire : à l'intérieur d'une même chaîne, des ponts hydrogène se forment entre deux groupes hydroxyles de deux unités successives, ou entre un groupe hydroxyle et l'atome d'oxygène de l'anneau pyranose de l'unité voisine ;
- intermoléculaire : les ponts hydrogène se forment entre deux chaînes de cellulose différentes, via les groupes hydroxyles.

D'après Cuisssinat (2006) ce sont les ponts hydrogène intramoléculaires qui apportent à la chaîne de cellulose de la raideur et de la rigidité. Ils seraient également à l'origine de sa tendance à cristalliser et à s'organiser en longues fibres. D'après Nishiyama (2009) qui utilise la spectroscopie infrarouge pour observer les liaisons hydrogène, celles-ci sont très fortes le long de l'axe de la chaîne contrairement aux interactions polaires intermoléculaires qui sont plus faibles et labiles.

O'Sullivan (1997) considère ce polysaccharide comme semi-cristallin, comportant des zones organisées cristallines et des zones dites 'amorphes' ou 'paracrystalines' (Hon, 1994) mais qui possèdent un certain degré d'organisation.

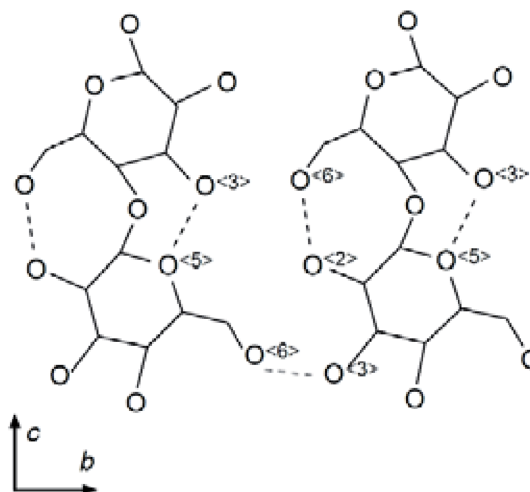


Fig. 14 Schéma positionnant les ponts hydrogène probables inter et intra moléculaire pour deux chaînes de cellulose, adapté d'après O'Sullivan (1997).

Forme cristalline

Il existe deux formes cristallines de la cellulose native : Iα et Iβ (O'Sullivan, 1997). Elles présentent la même conformation de leur squelette atomique mais différent dans leur modèle de liaisons hydrogène. Les proportions de cellulose et Iβ varient selon les végétaux. La phase Iα se trouve principalement dans les organismes primitifs, comme certaines algues ou bactéries (Delmas, 2005). La phase Iβ est majoritaire dans les végétaux supérieurs. La cellulose Iα est caractérisée par une maille triclinique avec pour motif une seule chaîne. La cellulose Iβ est monoclinique, son motif est constitué de deux chaînes (Fig. 15 et Fig. 16).

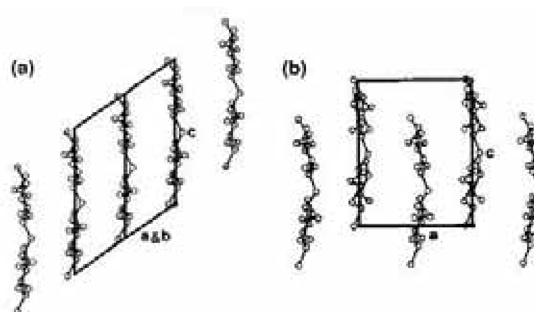


Fig. 15 Vue en plan : (a) maille triclinique de la cellulose Iα et (b) maille monoclinique de la cellulose Iβ (Delmas, 2005).

Suite à des transformations irréversibles comme le procédé de mercerisation, la cellulose existe sous d'autres formes cristallines (cellulose II, III et IV) dont on ne parlera pas ici. On se limite à la description de la cellulose native, présente naturellement dans les végétaux, de type I (α ou β).

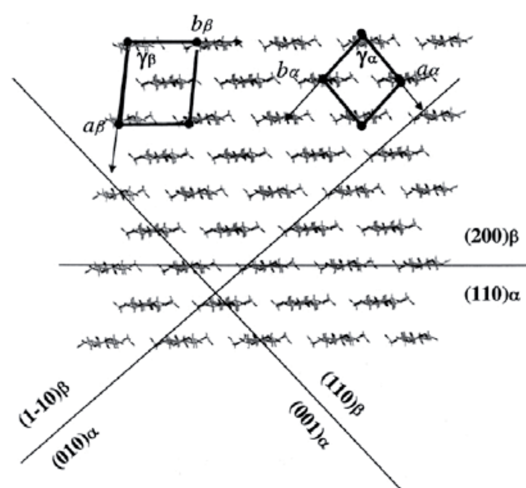


Fig. 16 Vue en coupe transversale selon l'axe de la fibre des structures de la cellulose Iα et de la cellulose Iβ ; mailles élémentaires triclinique et monoclinique ; principales directions cristallographiques (Pérez et Mazeau, 2005).

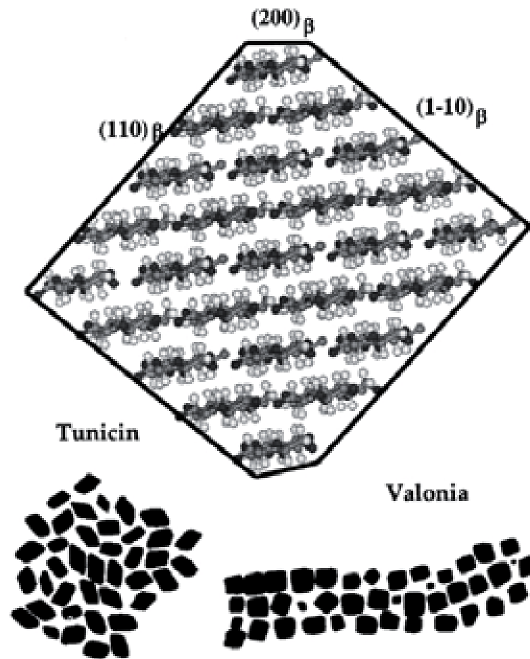


Fig. 17 Model moléculaire d'une microfibrille de cellulose Iβ, en coupe transversale, comparée aux morphologies typiques observées pour la valonia et la tunicine (Pérez et Mazeau, 2005).

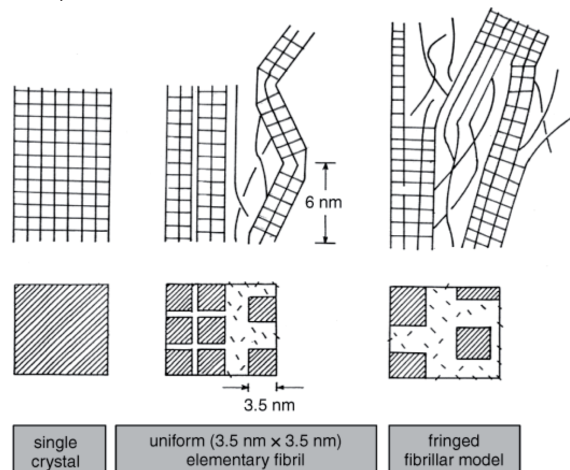


Fig. 18 Trois modèles de structure des microfibrilles de cellulose (Klemm et al., 2005).

Cellulose source	xc [%]	crystallite sizes [nm] $D_{(1\bar{1}0)}$	D(110)	D(020)	d [nm]
algal cellulose	>80 %	10.1	9.7	8.9	10-35
bacterial cellulose	65-79	5.3	6.5	5.7	4-7
cotton linters	56-65	4.7	5.4	6.0	7-9
ramie	44-47	4.6		5.0	3-12
Flax	44	4-5	4-5	4-5	3-18
hemp	44	3-5	3-5	3-5	3-18
dissolving pulp	43-56			4.1-4.7	10-30

Tab. 2 Degré de cristallinité (xc), taille des cristallites (D[hkl]) et dimensions latérales (d) des microfibrilles de cellulose native (Klemm et al., 2005)

Les chaînes de cellulose natives se lient assez fortement entre elles par des liaisons hydrogène sur un plan parallèle à l'axe c (**Fig 17**), l'axe principal des chaînes (**Hon, 1994**). Cette configuration forme des feuillets. Ces derniers se superposent pour former la cellulose cristalline. Ils sont maintenus entre eux par des forces de Van der Waals, plus faibles que les liaisons hydrogène (**Gardner et Blackwell, 1974**). Ces feuillets sont espacés de quelques angströms. Pour l'algue unicellulaire Valonia, l'espacement est de 3,9 Å (**Nishiyama, 2009**).

Selon **Klemm et al. (2005)**, le modèle « fringed fibrillar » qui présente des régions cristallines de différentes dimensions et des régions d'un ordre inférieur, proposé par **Hearle (1958)**, décrit au mieux la structure des microfibrilles et la structure partiellement cristalline de la cellulose, en accord avec la réactivité du polymère (**Fig. 18**). Les parties cristallines se prolongent par des zones moins ordonnées qui permettent de relier les cristallites entre elles et ainsi, de former de longues microfibrilles.

De plus, l'étude de **Zhao et al. (2007)** vient confirmer ce modèle par l'observation au MEB de fibres de coton partiellement hydrolysées. Ils confirment que les microfibrilles sont les unités structurelles de fibres élémentaires entourées de cellulose amorphe (**Fig. 19**).

Le degré de cristallinité de la cellulose et les dimensions des microfibrilles sont un sujet de recherche depuis plusieurs décennies. **Klemm et al. (2005)** ont rassemblé dans la **Tab. 2** des données de cellulose native de différentes plantes, obtenues à partir de diffraction de rayons-X. Le degré de cristallinité varie du simple au double suivant les espèce végétale, la taille des microfibrilles également.

Müller et al. (1999) ont étudié les différences de cristallinité et d'orientation des microfibrilles en surface et au cœur de fibres de viscose (cellulose II obtenue par traitement alcalin de la cellulose I) de 9 µm de diamètre. La cristallinité du cœur et de la surface de la fibre sont très similaires. Par contre, l'organisation des microfibrilles diffère : la surface présente des trous (échelle microscopique) et une orientation plus forte des microfibrilles (échelle nanoscopique). Les fibres de cellulose II sont faites à partir de fibres de cellulose I. On peut donc imaginer que la structure des fibres de cellulose native suit une organisation similaire : des microfibrilles plus organisées et des pores plus présents en surface qu'au cœur.

Fibres naturelles de cellulose

A l'instar des molécules de cellulose qui s'assemblent en feuillets qui eux-mêmes se superposent pour former des microfibres d'un diamètre de l'ordre 10 nm, les macrofibrilles de cellulose, visibles au microscope optique, sont constituées d'un assemblage de microfibres.

Les fibres de cellulose consistent donc en un assemblage de cristallites (ou microfibrilles) qui ont un axe commun mais une orientation aléatoire (**Gavillon, 2007**).

Il y a donc quatre échelles successives d'organisation : molécules de cellulose, microfibrilles (fibres élémentaires parties amorphes et cristallines) et macrofibrilles, elles mêmes associées en fibres avec des composés autre que la cellulose amorphe.
Les nanocristaux de cellulose qui font l'objet de recherches de plus en plus nombreuses, sont obtenus par hydrolyse des parties amorphes des microfibrilles.

Surface amphiphile

A l'intérieur des macrofibrilles de cellulose, la plupart des groupements hydroxyles sont engagés dans des ponts hydrogènes. En revanche, à la surface des fibrilles, ces mêmes groupes sont libres et peuvent donc porter une charge en fonction du milieu par déprotonation (**Medronho et al., 2012**).
La cellulose des fibres naturelles est considérée comme un polymère non ionique, mais avec un fort caractère polaire. Se basant sur l'analyse du comportement très particulier de la cellulose en solution, **Lindman et al. (2010)** arrivent à la conclusion que la cellulose présente une surface amphiphile : des parties sont hydrophiles et d'autres parties sont hydrophobes. La direction équatoriale de l'anneau de glucopyranose présente un caractère hydrophile, dû aux trois groupes hydroxyles en position équatoriale. En revanche, la direction axiale de ce même anneau de glucopyranose est hydrophobe à cause des liaisons C-H situées en position axiale. Cette hypothèse, largement débattue semble faire consensus (**Glasser et al., 2012**).

En calculant l'accessibilité des domaines hydrophiles et hydrophobes depuis plusieurs modèles de surface d'une microfibrille de cellulose, **Mazeau (2011)** conclut que chaque surface du cristal de cellulose présente les deux caractères, hydrophile et hydrophobe, dans des proportions similaires.

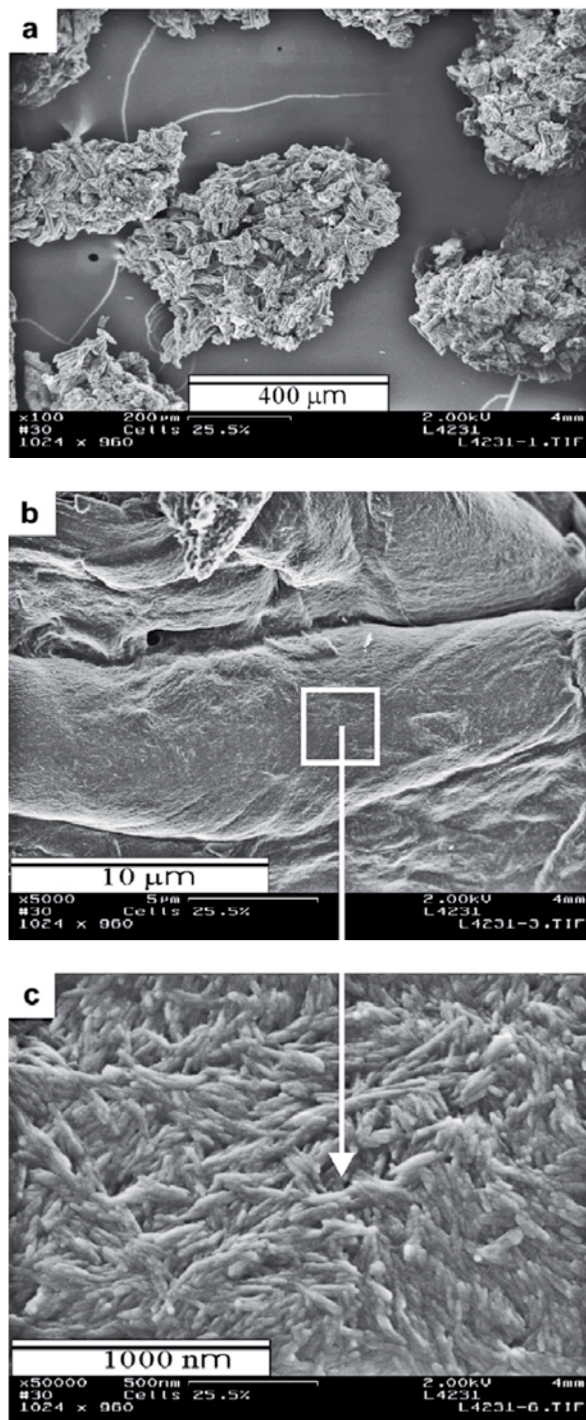


Fig 19 Fibres de coton agglomérées après que 25,5 % de la cellulose soit hydrolysée. Images MEB à différents grossissements (a) 100 (b) 5000·(c) 50000 (Zhao et al., 2007).

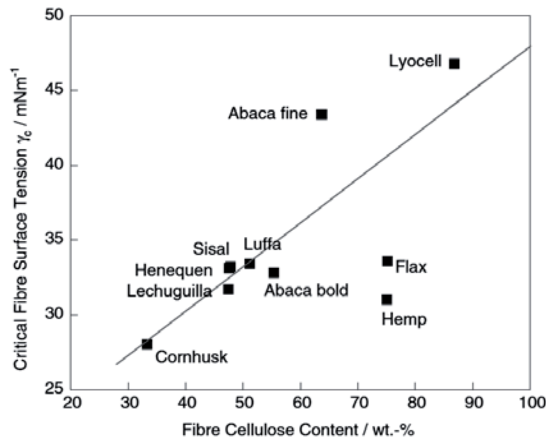


Fig. 20 Tension de surface de fibres naturelles en fonction de leur teneur en cellulose (Baltazar-y-Jimenez et Bismarck, 2007).

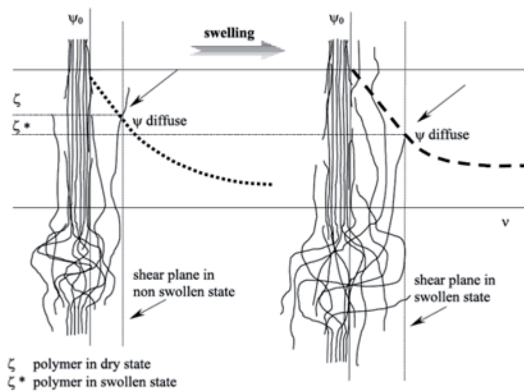


Fig. 21 Schéma illustrant le gonflement des fibres de cellulose dans l'eau et l'origine de la diminution du potentiel zêta avec le gonflement (Stana-Kleinschek et al., 2001).

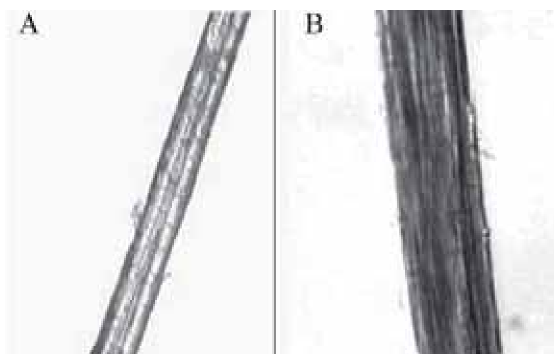


Fig. 22 Fibre naturelle de sisal. A : état sec ; B : état gonflé dans une solution acqueuse NaOH (7,6%) – eau (Cuisssinat, 2006). L'échelle n'est pas précisée par la source, on peut supposer que le diamètre de la fibre a est proche de 10 µm.

Medronho et al., (2012) affirment que les interactions hydrophobes favorisent une structure de type cristal pour la cellulose en solution et que l'énergie de ces interactions dans cet appariement est supérieure au liaisons hydrogène. Les interactions hydrophobes, mises en jeu notamment dans les liaisons intermoléculaires, ne doivent donc pas être sous-estimées. En effet, malgré sa grande possibilité à former des liaisons hydrogène avec l'eau (grands nombre de groupes hydroxyle accessibles ainsi que des atomes d'oxygène), la cellulose est pourtant très peu soluble dans l'eau.
En lien avec ce phénomène, plusieurs paramètres conformationnels contribuent à cette baisse de la solubilité. En effet, la chaîne de cellulose est très rigide. Dans des liquides comme l'eau, la cellulose va chercher à ajuster sa conformation pour minimiser les contacts entre ses parties hydrophobes et l'eau.

De plus, les fibres naturelles de cellulose sont plus ou moins recouvertes de lignines, hémicellulose et autres composés cireux. La présence de lignine diminue fortement la solubilité de fibres naturelles. Ce phénomène est moins important pour les hémicelluloses (Isogai et Atalla, 1998). La présence de composés non cellulosiques (acides gras, cires, stéroïdes, terpènes, phénols, etc.) sur fibres naturelle est à l'origine d'une faible solubilité et adsorption de la surface.

La Fig. 20 illustre le phénomène de tension de surface des fibres naturelles qui augmente avec leur teneur en cellulose. Les fibres naturelles ont d'autant plus d'affinité avec l'eau qu'elle contienne de cellulose pure. Baltazar-y-Jimenez et Bismarck, (2007) relient directement l'augmentation de la tension de surface et l'accessibilité des groupes fonctionnels de surface, à l'origine du caractère hydrophile.

Les parties hydrophiles de la fibre de cellulose gonflent modérément au contact de l'eau. Selon Cuisssinat (2006), l'eau est capable de détruire les ponts hydrogène les plus faibles mais ne peut pas pénétrer dans les régions très ordonnées. Elle distingue deux types de gonflements : celui des régions intercristallines (amorphe) et celui des régions intracristallines (amorphe et cristalline). D'après Stana-Kleinschek et al. (2013), il semblerait que les zones amorphes gonflent un peu plus que les zones cristallines comme illustré par la Fig. 21. Cependant, la présence de composés non cellulosiques, comme la pectine ou les cires, homogénéise le gonflement tout le long de la fibre (Fig. 22).
Le phénomène de gonflement commence dès la sorption d'eau. Il s'accentue avec l'augmentation de la teneur en eau (ou d'humidité relative) jusqu'à

atteindre un maximum avec de l'eau en excès. L'ampleur de ce phénomène varie d'une fibre à l'autre. Les fibres naturelles dans l'eau augmentent leur section de 20 à 35%.

D'après Bellmann et al. (2005) le gonflement dépend notamment du taux de cristallinité. Ils comparent la quantité de vapeur d'eau adsorbée par des fibres de coton naturelles et de viscose en faisant varier l'humidité relative (Fig. 23). Plus le taux de cristallinité est bas, plus il y adsorption d'eau, par conséquent plus la fibre gonfle. De manière générale, les fibres naturelles gonflent moins que les fibres transformées.

Charge de surface et effet du pH

Un polymère, même non ionique, en milieu aqueux, possède une double couche électrique formée par la dissociation de groupes de surface ou par l'absorption préférentielle de certains ions. La surface du polymère apparaît donc chargée.
La cellulose présente essentiellement des groupes hydroxyles et d'acides carboxyliques faibles en surface (Bismarck et al., 2002). Leur accessibilité est restreinte par les composés non cellulosiques fixés sur la surface de fibres naturelles. En revanche, Budd et Herrington (1989) pensent que les hémicelluloses, pouvant porter une charge, contribuent à l'augmentation de la charge de surface des fibres de cellulose.

A partir de mesures d'électro-osmose, Jacobasch et Schurz (1988) expliquent leur méthode pour calculer le potentiel zêta, le pK des groupes de surface dissociables, les potentiels d'adsorption des ions et l'adsorption préférentielle. En milieu acide, ces groupes de surface ont tendance à se charger positivement tandis qu'en milieu basique ils sont susceptibles d'être chargés négativement. Les constantes d'équilibre en milieu acide et basique (pKa et pKb) de ces groupes fonctionnels de surface sont calculées à partir des potentiels d'adsorption des H^+ et OH^-, ce qui est équivalent à porter une charge positive ou négative.
Les données qui suivent se basent sur ce principe de mesure.

La Fig. 24 montre un potentiel zêta négatif sur une large gamme de pH : les fibres naturelles de cellulose se chargent négativement pour des pH compris entre 2,5 et 10. L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH présente un plateau pour tous les pH modérés compris entre 4 et 9.

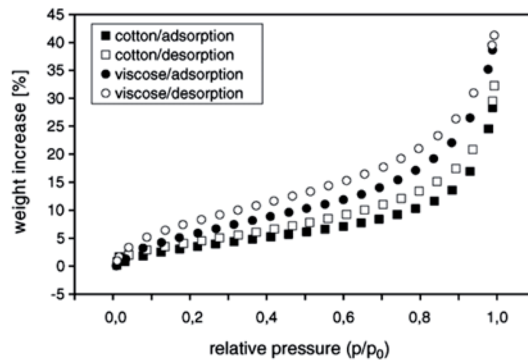
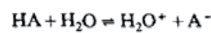


Fig. 23 Vapeur d'eau adsorbée par des fibres de coton et de viscose (Bellmann et al., 2005).

En milieu acide, les groupes de surface suivent la réaction :



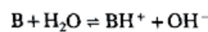
$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_s [A^-]}{[HA][H_2O]} \qquad s = \text{surface}$$

$$[H_3O]_s = [H_3O^+]_b \exp\left(-\frac{F\zeta}{RT}\right) \qquad b = \text{bulk}$$

$$\log K_A = pK_{(A)} = pH + 0.4343 \times \left[\frac{F\zeta}{RT} + \ln\left\{\frac{\sinh[-(F\zeta\text{plateau})/(2RT)] - 1}{\sinh[-(F\zeta)/(RT)]}\right\}\right]$$

De même, en milieu basique :



$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]_s}{[B][H_2O]} = \frac{[BH^+]K_W}{[B][H^+]_s}$$

$$[OH^-]_s = [OH^-]_b \exp\left(\frac{F\zeta}{RT}\right)$$

$$\log K_B = pK_{(B)} = pK_w - pK_{(A)}$$

F = Faraday constant
R = Gas constant
T = Temperature
K_w = Ion product of water

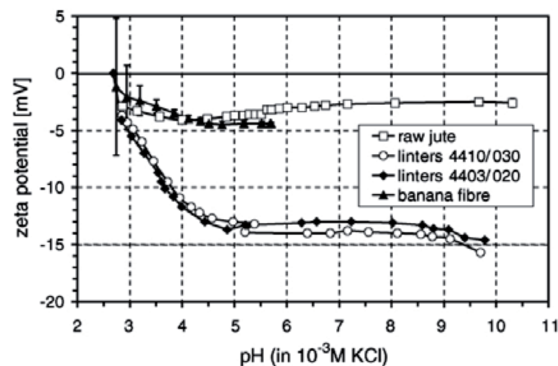


Fig. 24 Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour des fibres naturelles de cellulose (jute, coton et banane) (Bellmann et al., 2005).

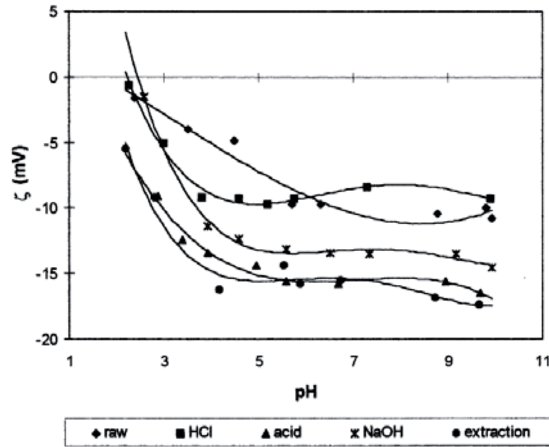


Fig. 25 Evolution du potentiel zêta en fonction du pH, comparaison de fibres naturelles avant et après différents traitements de l'industrie textile Stana-Kleinschek et Ribitsch (1998).

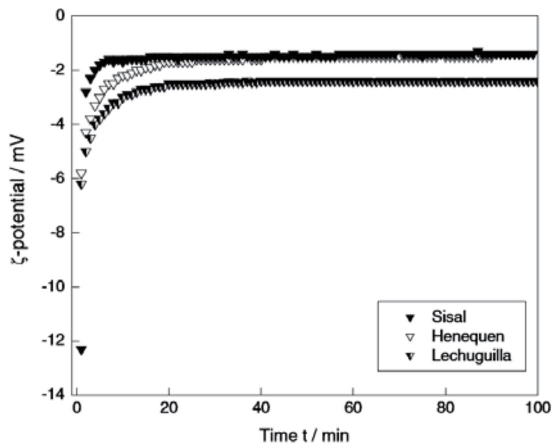


Fig. 26 Evolution du potentiel zêta en fonction du temps pour des fibres naturelles de cellulose à pH constant (Baltazar-y-Jimenez et Bismarck, 2007)

Le potentiel zêta s'annule pour les fibres naturelles entre pH 2 et pH 3 (Stana-Kleinschek et al., 1999). Plus précisément, le point isoélectrique (PIE) des fibres de coton non traitées se situe à pH 2,4 (Tab. 3).

A partir de ce pH très acide et en l'augmentant, la surface des fibres de cellulose se charge peu à peu jusqu'à atteindre un maximum de 0,075 µC.cm-2 (environ 100 fois moins que le gœthite, oxyde de fer). La charge de la cellulose à des pH modérés est quasiment constante. Le potentiel zêta, négatif, subit une diminution forte à partir du PIE jusqu'à pH 5 puis reste constant jusqu'à pH 9 – 10. Baltazar-y-Jimenez et Bismarck (2007) réaffirment qu'un PIE bas est du à la faible valeur des pKa des groupes fonctionnels de surface.

La surface des fibres naturelles de cellulose est recouverte par des pectines et des composés cireux. D'après Stana-Kleinschek et Ribitsch (1998), ces molécules se lient aux groupes hydroxyles, diminuant la charge négative de surface des fibres. Les traitements de purification employés dans l'industrie textile sont appliqués pour dégrader ou complexer ces composés. Ces traitements augmentent le potentiel zêta en améliorant l'accessibilité aux groupes anioniques (Fig. 25). Ils ont également tendance à faire baisser le PIE vers des pH plus acides bien que la charge de surface n'augmente que très peu (multipliée par 8 au maximum Tab. 3). Les fibres blanchies sont plus hydrophiles que les fibres brutes.

Le potentiel zêta des fibres de cellulose en milieu aqueux se stabilise après plusieurs dizaines de minutes (Fig. 26). Il a tendance à augmenter : sa valeur négative se rapproche de zéro. En effet, sa valeur absolue diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée (Fig. 21).

Le phénomène de gonflement réduit la charge de surface visible depuis la solution et les forces d'interactions d'origine électrostatiques (Bellmann et al., 2005). Baltazar-y-Jimenez et Bismarck (2007) font l'hypothèse que la dissolution de quelques composants non cellulosiques de la surface des fibres et la ré-adsorption d'espèces chargées dans la double couche électrique peuvent également réduire le potentiel zêta.

Echantillon	Φ_{K+} (kJ.mol^{-1})	Φ_{Cl-} (kJ.mol^{-1})	Φ_{H+} (kJ.mol^{-1})	Φ_{OH-} (kJ.mol^{-1})	σ_k (µC.cm^{-2})	pK_A	pK_B	pK	PIE
Naturel	−17.32	−32.03	−30.91	−70.38	0.075	4.00	10.27	4.25	2.4
Purification NaOH	−20.44	−48.60	−27.01	−70.54	0.117	3.26	10.96	3.15	2.5
Déminéralisation	−22.47	−48.47	−26.46	−70.86	0.152	3.20	11.06	2.63	1.9
Extraction	−26.62	−42.70	−26.72	−74.60	0.324	2.54	11.01	2.49	1.8
HCl	−31.12	−46.50	−30.83	−69.76	0.636	3.40	10.29	2.80	2.3

Tab. 3 Paramètres électrocinétiques de différents échantillons de fibres de coton naturelles et ayant subit des traitements de purification, définis par la méthode de Börner et Jacobasch. D'après Stana-Kleinschek et Ribitsch (1998).

Effet du sel

L'ajout de sel a un effet sur la charge de surface. Budd et Herrington (1989) déterminent par titrage potentiométrique la charge de surface de fibres de bois. Les fibres portent une charge négative plus importante à forte concentration électrolytique à des pH modérés.

Quelle que soit la concentration en électrolyte les fibres se chargent négativement à partir de pH 2 jusqu'à pH 4-5 puis se stabilisent tout comme les fibres de cellulose pure (Fig. 27).

Au fur à mesure que le pH augmente, les ions OH^-, qui ont la capacité de pénétrer dans la couche de Stern des fibres où ils peuvent déprotoner les groupes de surface, sont de plus en plus nombreux. La charge de surface augmente. Les ions OH^- sont en équilibre avec les ions Na^+ dans la partie externe (côté solution) de la double couche électronique. Les ions Cl^- sont quant à eux repoussés de cet espace. On parle d'adsorption positive pour les ions sodium et négative pour les chlorures (Budd et Herrington, 1989).

L'augmentation de la force ionique en comprimant la couche diffuse entourant les fibres accélère le processus de déprotonation des groupes de surface des fibres de cellulose. La charge de surface augmente. A pH basique assez fort, la charge de surface des fibres reste la même quelle que soit la force ionique.

L'effet du sel sur la charge de surface qui entraîne une compression de la couche diffuse, modifie le phénomène de gonflement et les forces répulsives ou attractives qui s'exercent sur les fibres (Fig. 28).

L'augmentation de la force ionique a tendance à diminuer les forces de répulsion à différentes échelles (Carambassis et Rutland, 1999, Horvath et Lindström, 2007), bien que cela corresponde parfois à une nette augmentation de la charge de surface. La répulsion électrostatique s'affaiblit, un nuage de contre-ions dense faisant écran à la charge de surface des fibres. A courte distance on observe une répulsion électrostérique pour une force ionique faible, absente à force ionique élevée. Selon Zauscher et Klingenberg (2000), à très courte distance (< 3 nm), une force d'hydratation répulsive s'exerce seulement à faible concentration électrolytique.

De manière générale, l'augmentation de la force ionique a tendance à diminuer les forces répulsives qui s'exercent entre les fibres de cellulose. D'autre part, plus la densité de charge est élevée (pH basique), plus le phénomène de répulsion est important et plus les fibres sont sensibles aux conditions du milieu. A pH neutre, les fibres de cellulose porte une charge négative proche de la charge maximale qu'elles peuvent présenter à pH basique.

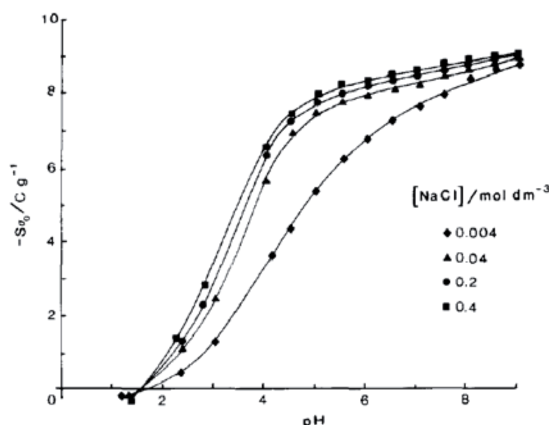


Fig. 27 Courbe isotherme de la charge en fonction du pH pour différentes forces ioniques contrôlées par l'ajout de sel NaCl à différentes concentrations (Budd et Herrington, 1989).

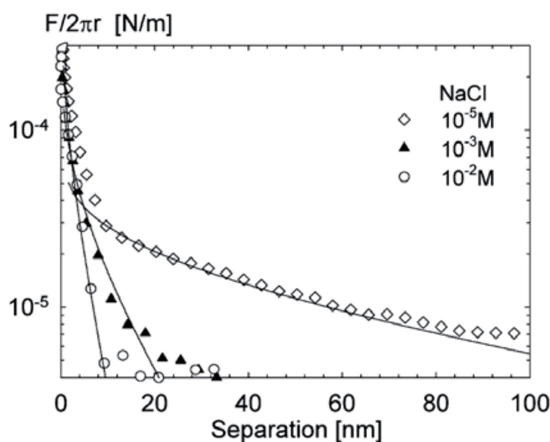


Fig. 28 Courbes représentant, en échelle semi-log, les forces qui s'exercent entre une sphère de cellulose et une surface plate de cellulose dans des solutions aqueuse de NaCl. Les lignes pleines représentent la théorie DLVO avec charge constante. La distance à laquelle les surfaces se repoussent est d'autant plus réduite que la solution est salée (Horvath et Lindström, 2007).

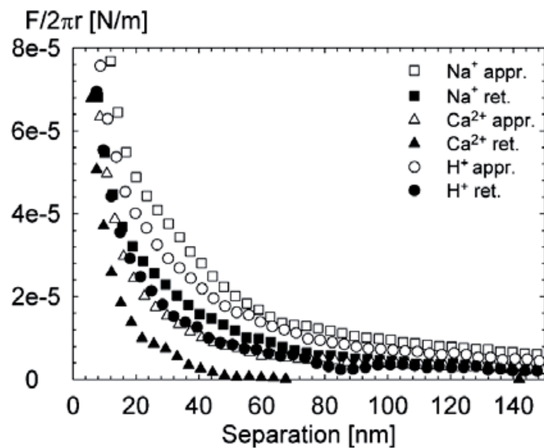


Fig. 29 Courbes représentant les forces qui s'exercent entre deux surfaces de cellulose, en fonction de la distance, lorsqu'elles se rapprochent (appr.) et lorsqu'elles s'éloignent l'une de l'autre (ret.). Cette expérience est réalisée en faisant également varier, à concentration égale 10^{-5} M, la nature de l'électrolyte : NaCl, HCl et CaCl2 (Horvath et Lindström, 2007).

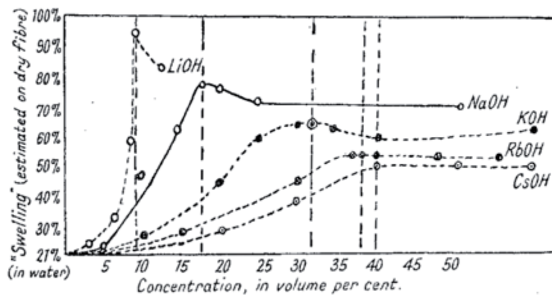


Fig. 30 Courbes représentant les variations de volumes de fibres de coton en présence de cinq solutions basiques. Le gonflement est mesuré en pourcentage du volume des fibres gonflées par rapport au volume des fibres sèches (Marsh, 1941).



Fig. 31 Photo d'un mélange 4 wt% de cellulose dans une solution de 4.6 wt% LiOH/15 wt% urée, sans (à gauche) et avec (à droite) refroidissement préalable du solvant à – 12°C (Cai et al., 2007).

La force ionique n'est pas le seul paramètre qui influence l'épaisseur de la double couche électrique, le type de contre-ions a aussi son importance. La **Fig. 29** montre que les forces de répulsion entre les fibres de cellulose sont plus faibles avec des ions multivalents que monovalents. L'ion Ca2+ a plus d'effet sur la double couche électrique que l'ion Na+ : l'ion calcium a un effet plus coagulent que l'ion sodium. En outre, selon **Horvath et Lindström (2007)**, le gonflement des fibres est plus important en présence de sodium (ion monovalent) que de calcium (ion divalent). Il s'agit là du même type de comportement que les feuillets d'argile : ils coagulent plus facilement et gonflent moins en présence d'ions multivalents.

En outre, **Egal (2006)** décrit dans sa thèse, en citant **Marsh (1941)** (**Fig. 30**), le comportement particulier des fibres de coton gonflant en présence de différents ions métalliques monovalents. La séquence d'ions qui favorise le gonflement est la suivante **: Li > Na > K > Rb > Cs**. **Egal (2006)** conclue de cette séquence que plus les ions sont gros moins ils arrivent à pénétrer entre les fibres de cellulose mais plus le gonflement est uniforme.

Cai et Zhang (2005) confirment cet observation et précisent que les ions Li^+ et Na^+ jouent un rôle important en faveur du gonflement des fibres en s'adsorbant sur les chaînes de cellulose. Au contraire K^+ pénètre difficilement entre les chaînes de cellulose.

Cas particulier de l'urée

La cellulose est peu soluble dans l'eau, en revanche l'action conjuguée de solvants : eau/NaOH/urée ou eau/LiOH/urée permet de solubiliser les fibres de cellulose à basse température (**Fig. 31**) : la solution devient transparente.

En raisons des ponts hydrogène intra et intermoléculaire et des interactions hydrophobes fortes entre les chaînes de cellulose, ces dernières ont tendance à s'agréger et à s'associer entre elles (**Fig. 35a**) (**Egal, 2006**). L'ajout des solvants urée/NaOH permet de rompre les liaisons hydrogène intermoléculaires. L'urée peut ensuite interagir avec les groupes OH en surface des fibres, nouvellement accessibles, par liaisons hydrogène. Cela provoque, en milieu alcalin, un gonflement important (**Fig. 35b**) des fibres de cellulose puis leur dissolution (**Fig. 35c**). Les molécules du solvant qui entourent les fibres, empêchent l'agrégation. Les fibres de cellulose sont dispersées, la solution devient transparente.

Cai et Zhang (2005) précisent bien qu'une solution seule de NaOH, de LiOH ou d'urée pré refroidie à -10°C ne suffit pas à solubiliser la cellulose. Ils utilisent des solutions de 7% NaOH/12% urée et 4.2% LiOH/12% urée pré refroidies à -12°C pendant 2 minutes. Le maximum de solubilité s'obtient pour une valeur optimale de NaOH autour de 7-8%, la taille des hydrates de NaOH dépendant de leur concentration (**Zhang et al., 2010**).

A faible concentration, beaucoup de molécules d'eau forment une paire d'ions hydratés (**Fig. 32**). Le diamètre hydrodynamique est trop grand pour pénétrer dans la cellulose. Quand la concentration ionique augmente, la quantité de molécules d'eau diminue pour former le dipôle « hydraté-solvaté » (**Fig. 32** et **Fig. 33**). Le diamètre de ce système permet un gonflement maximum des fibres. Si la concentration augmente encore, l'hydratation des ions est insuffisante pour rompre les ponts hydrogène existants (**Egal, 2006**). De plus, à faible concentration les hydrates ne seraient pas assez nombreux pour solubiliser la cellulose. D'autre part, des concentrations supérieures à 18-20% entraînent la mercerisation de la cellulose, sans solubilisation (**Zhang et al., 2010**).

A cette concentration optimale, les hydrates de NaOH peuvent rompre les liaisons entre les chaînes de cellulose. Parallèlement, l'urée fonctionne à la fois comme donneur et accepteur de liaisons hydrogène. En formant avec les hydrates une sorte de 'gaine protectrice' ('inclusion complex' IC **Fig. 34**) autour des chaînes de cellulose, elle empêche les chaînes de cellulose de s'associer entre elles (**Jiang et al., 2012**). Il s'agit bien là d'une action synergique des composés du solvant qui permettent la solubilisation de la cellulose. Des températures suffisamment basses sont nécessaires à la formation de IC. Une fois solubilisée, l'augmentation de température entraîne une gélification irréversible. Les chaînes de cellulose s'associent de manière désorganisée par ponts hydrogène (**Zhang et al., 2010**).

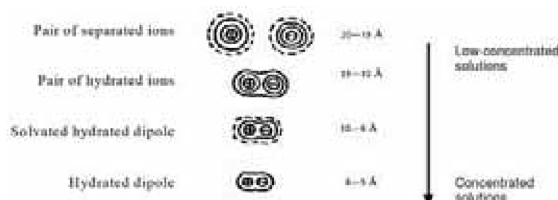


Fig. 32 Représentation de plusieurs hydrates ainsi que leur diamètre hydrodynamique en fonction de la concentration en électrolyte d'après Egal (2006).

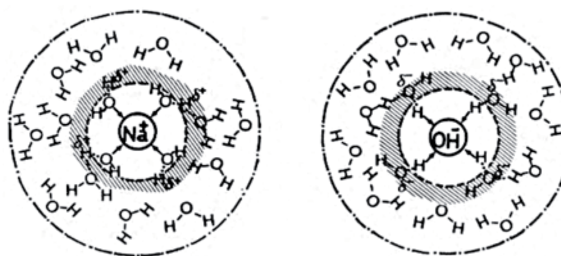


Fig. 33 Représentation schématique d'une solution aqueuse de 9% (w/w) de NaOH à +4°C. Na+ et OH- sont au centre d'une double sphère d'hydratation. La partie grise représente la première couche de solvatation et la partie blanche la deuxième couche, d'après Egal (2006).

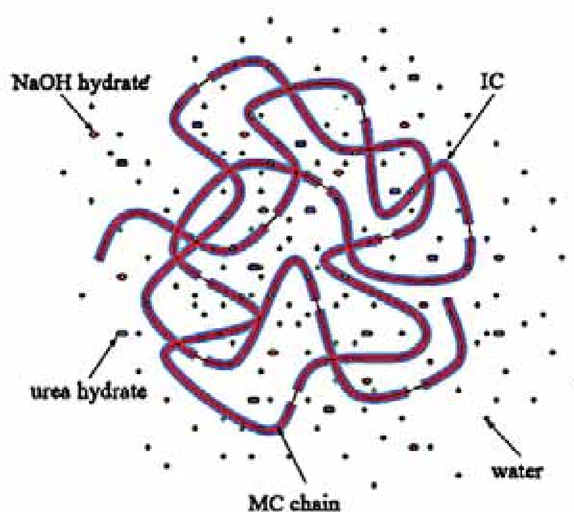


Fig. 34 Modèle d'une chaîne de Méthycellulose dans un solvant de type NaOH/urée, avec la formation de IC (imperfect inclusion complex) (Jiang et al., 2012).

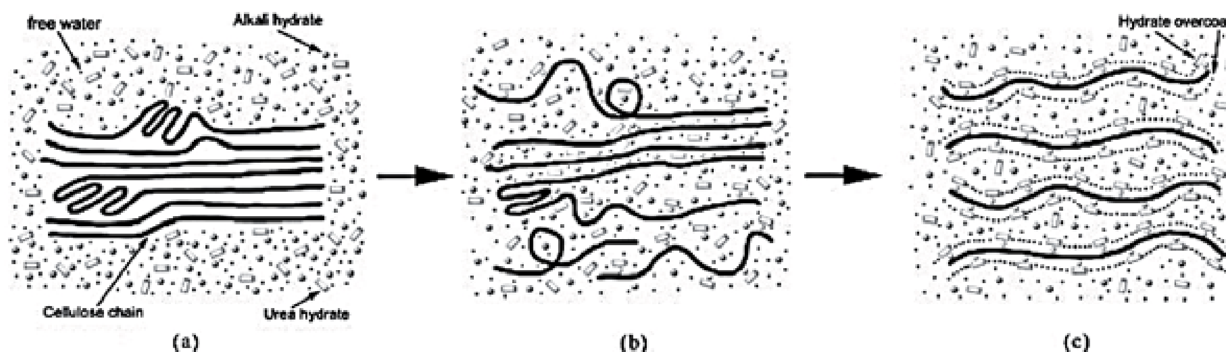


Fig. 35 Schéma représentant les étapes de la dissolution de la cellulose dans un solvant type eau/NaOH :urée pré refroidie à – 10°C : (a) fibre de cellulose dans le solvant (b) gonflement de la fibre (c) dissolution de la fibre (Cai et Zhang, 2005).

La lignine

La lignine est le troisième polymère le plus abondant sur terre après la cellulose et les hémicelluloses (Buranov et Mazza, 2008). Il existe trois principaux groupes de lignines : celle des résineux, celle des feuillus et celle des plantes herbacées. La structure chimique de la lignine du bois est très étudiée, notamment par l'industrie du papier, tandis qu'il existe bien moins de données sur celle des plantes herbacées.

La lignine est un polymère amorphe et hydrophobe contenant des cycles aromatiques, formé par une réaction radicalaire associant des monolignols (Hatfield et Fukushima, 2005).

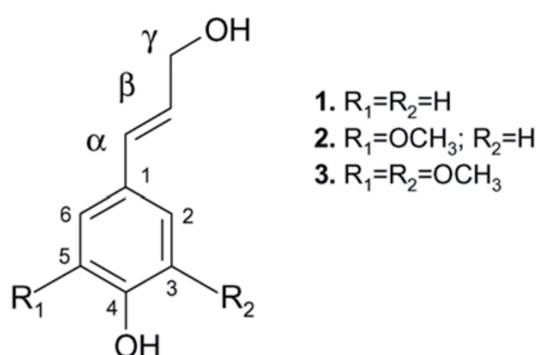


Fig. 36 Monolignols de lignine (1, 2 et 3)

Elle est plus précisément constituée d'unités de phénylpropane dont les précusseurs sont trois alcools aromatiques monolignols (Fig. 36) : p-coumarylique (1), coniférylique (2) et sinapylique (3) (Buranov et Mazza, 2008).

La biosynthèse de la lignine suit un processus de polymérisation radicalaire, créant pour chaque espèce végétale un unique polymère de lignine. On peut voir un exemple de la complexité de la molécule d'une lignine présente dans la paille de blé grâce à la Fig. 37.

Lors du processus de lignification, au cours du développement de la paroi cellulaire, les monolignols s'associent pour former le réseau de polymère amorphe que constitue la lignine. Ils sont reliés entre eux par des liaisons telles que β-O-4, α-O-4, β -5, β -1, 5-5, 4-O-5 et β – β. Le polymère de lignine ne possède pas d'unités régulièrement ordonnées, comme dans le cas de la cellulose. La lignine est totalement amorphe.

La lignine est toujours associée avec des carbohydrates (autre nom des glucides), en particuliers avec les hémicelluloses. Elles sont liées par des liaisons covalentes depuis le carbone anomèrique et le carbone n°4 de l'anneau benzénique. On parle de complexes lignine-carbohydrate.

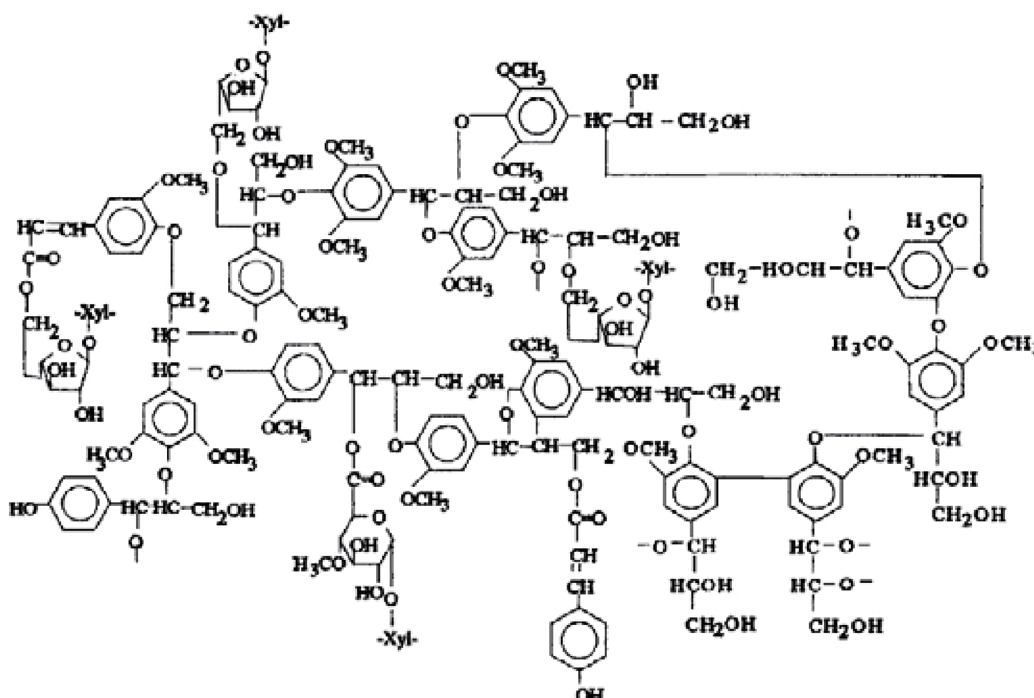


Fig. 37 Structure de la lignine de paille de blé selon Sun et al. (1997).

Résumé et compléments

Dans la paroi végétale, la cellulose est entourée de lignine, d'hémicelluloses ainsi que d'autres composés minoritaires comme les pectines. En fonction du stabilisant utilisé, la proportion de cellulose varie. La cellulose est très rarement l'unique composant qui sert à la stabilisation puisqu'elle est fortement liée à d'autres polymères.

<u>Bouse de vache et fibres fermentées</u>

(Christophe, 2004)

La bouse est le résultat de la non digestion de certains composés fourragés. L'herbe que mange la vache n'est pas complètement assimilée par ses différents estomac, une partie est éliminée, libérée dans le milieu extérieur. La bouse de vache est donc un rassemblement de toutes les substances d'origine végétale qui ont résisté aux attaques microbiennes, enzymatiques et chimiques à travers le système digestif bovin. ***Elle est essentiellement composée de fragments de tissus lignifiés (c'est-à-dire de petits assemblages de fibres naturelles assez rigides) et de produits d'origine animal ou microbienne contenus dans les sucs digestifs non digérés. Les microorganismes sont très présents dans la bouse de vache fraîche.***

Ce sont les nombreuses bactéries anaérobies de la microflore des estomacs du bovin qui digèrent par leurs enzymes extracellulaires les tissus végétaux. Ces derniers sont décomposés en fibres puis molécules, elles-mêmes hydrolysées (= coupées) en motifs plus simples et plus petits, plus facilement assimilable par l'organisme. ***Une partie importante de cette matière ingérée n'est pas absorbée. Il s'agit essentiellement de molécules peu ou pas dégradées par la microflore et les sécrétions digestives à cause de leur structure particulière telles la lignine et la cellulose. On retrouve donc des fibres de cellulose et des morceaux de tissus lignifiés dans la bouse de vache.***

La digestion de la paroi cellulaire des végétaux est incomplète (**Hatfield et Fukushima, 2005**). En général, elle est même inversement corrélée à la quantité de la lignification qui s'est produite pendant le développement de la paroi cellulaire. En effet, la lignine limite la dégradation des parois végétales par les herbivores (**Grabber et al., 2004**). ***La lignine est très résistance aux bactéries et aux autres microorganismes présents dans l'appareil digestif des herbivores.***

La lignine lie les différents polysaccharides (cellulose, hémicelluloses, etc.) formant des sortes de complexes qui rendent ces sucres indisponibles pour la fermentation microbienne **(Akin, 1988)**.

Le processus de fermentation en milieu chaud et humide est similaire à ce qu'il peut se passer dans les différents estomacs des bovins. Au cours de la dégradation des fibres végétales, la proportion de cellulose-hémicelluloses/lignine diminue. La cellulose se dégrade plus vite que la lignine. Les produits issus de la dégradation de la cellulose sont des sucres simples qui en milieu chaud et humide fermentent (production d'alcool). Au bout d'un temps suffisamment long, dépend de la température et de l'humidité, la fermentation se stoppe lorsque le réactif par défaut (sucres simples) s'épuise. ***Le temps de fermentation est très important car le stabilisant évolue : il n'est pas le même avant, en cours et à la fin du processus de fermentation, les molécules sont de plus en plus petites et séparées les unes des autres.***

Des végétaux contenant des sucres simples et peu de lignine fermenteront plus rapidement. C'est pourquoi certains maçons qui utilisent le processus de fermentation, préfèrent des fibres végétales souples comme la bale de riz, des algues, des herbes fines voire du foin plutôt que de la paille ou des morceaux d'écorces, trop rigides.

Si le système digestif humain ou bovin ne dégrade pas la lignine, certains microorganismes le peuvent. Les insectes xylophages se nourrissent de bois. Certains préfèrent le bois vert, d'autre le bois mort ou encore brûlé. Quelques uns de ces insectes sont capables de dégrader la cellulose et la lignine grâce aux enzymes fabriquées par leur appareil digestif. Cependant, la plupart vivent en symbiose avec des microorganismes qui produisent les enzymes nécessaires à la dépolymérisation de la lignine. C'est le cas de certains termites qui creusent leurs galeries dans le bois.

Quelques champignons du bois, communément regroupés sous le terme de pourriture blanche du bois (en anglais *white rot fungi*), dégradent la lignine et la cellulose. Le bois devient cassant et se décompose en petites fibres tout en perdant sa couleur.

Mais alors pourquoi la terre de termitière est-elle si résistante ? **Jouquet et al. (2004)** apportent quelques éléments de réponse : certains termites, ceux des régions tropicales et subtropicales, construisent leur habitat à base de fragments végétaux (lignine et cellulose) et de particules choisies d'argile. La terre est particulièrement fine et enrichie en argile du type 2 :1 (smectite, illite). Les interactions entre particules d'argiles et tissus végétaux microscopiques sont favorisées cette augmentation de surface spécifique.

L'amidon

Origine végétale

L'amidon, du latin *amylum*, non moulu, fait partie de la famille des polysaccharides. C'est la principale réserve nutritive du monde végétal. Il est emmagasiné dans les graines, les tubercules et les racines. Les graines de céréales en contiennent 40 à 90 % de leur poids sec et les tubercules comme la pomme de terre entre 65 et 85%. Le terme d'amidon est gardé pour les céréales (maïs, blé, riz) alors que le terme fécule s'emploie pour les tubercules (pomme de terre) ou les racines (manioc).

Composé nutritionnel abondant et peu coûteux, l'amidon est la principale source d'énergie pour la vie animale. Il est souvent utilisé sous sa forme gélifiée dite empois d'amidon.
Cette substance servait jadis pour apprêter les tissus (empeser) afin qu'ils soient plus raides. Elle est aujourd'hui utilisée dans l'industrie du textile ou du papier et surtout dans l'industrie agro-alimentaire comme agent épaississant, gélifiant ou liant.

De plus, on l'utilise comme agent floculant - coagulant dans le domaine du traitement de l'eau, notamment pour les rejets d'effluents industriels contenant des métaux qui viennent s'adsorber sur des biopolymères à base d'amidon réticulé.
Enfin, dans le domaine de la construction, l'amidon est utilisé comme stabilisant dans la préparation de mortiers à enduire. Les recettes de colles à base de farine ou de fécule de pomme de terre sont couramment utilisées dans les couches d'accroche ou de finition d'enduits en terre. L'amidon est mélangé à la terre après l'étape de gélification.

L'amidon se présente sous la forme de grains ou granules de 1 à 100 µm. Ils varient en taille et en forme suivant leur origine botanique (Fig. 38). On distingue trois types de grains : A, B et C. Le type A, de forme lenticulaire, est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B, sphérique, caractérise des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C, est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types A et B (Zobel, 1988).

Méthodes d'extraction

La matière première est broyée ou râpée et trempée dans de l'eau afin de faire sortir l'amidon par ouverture des parois cellulaires. Par tamisage et rinçage, on sépare l'amidon des autres résidus en suspension (principalement des fragments du végétal utilisé).

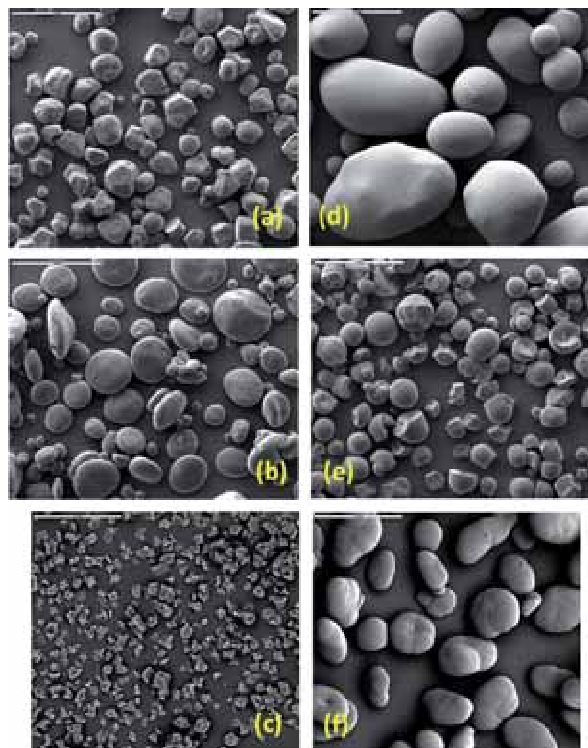


Fig. 38 Grains d'amidons MEB x280 (a) maïs, (b) blé, (c) riz, (d) pomme de terre, (e) manioc, (f) pois. D'après Boursier (2005).

La molécule d'amidon est ensuite séparée de l'eau par décantation ou centrifugation. Pour enlever l'eau résiduelle, on applique des temps de chauffage très courts (180°C pendant 2 secondes) qui permettent d'éviter l'altération de l'amidon (la température de la surface du grain ne dépasse pas les 40°C). La teneur en eau de l'amidon dit sec est d'environ 20%.

Composition

L'amidon est principalement composé de deux macromolécules : l'amylose et l'amylopectine. Ce sont des homopolymères de glucose qui se différencient par leur structure primaire.

L'amylose est un polymère très majoritairement linéaire. Ses unités α-D-glucopyranoses sont essentiellement liées en α (1,4) et très peu en α (1,6) (<0.1% selon Ball et Morell (2003)).

La structure tridimensionnelle de cet amylose se présente comme une hélice avec 6 unités glucose par tour (Fig. 39), stabilisée par des ponts hydrogène (Boursier, 2005).

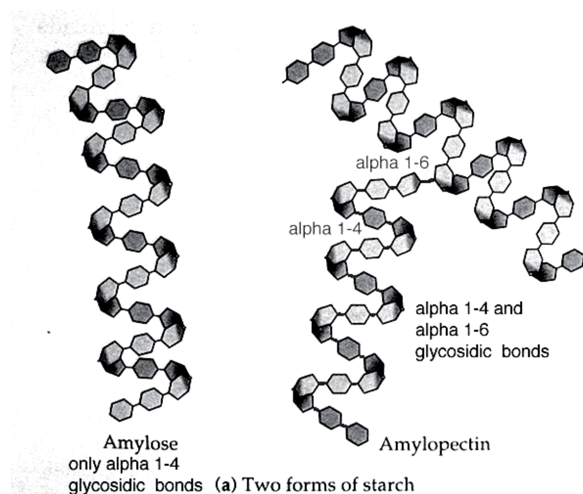


Fig. 39 Structure tridimensionnelle de l'amylose et de l'amylopectine.
http://www.bio.miami.edu/dana/pix/amylose.jpg

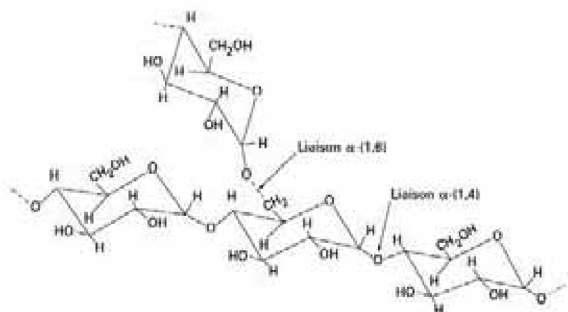


Fig. 40 schéma représentant les liaisons osidiques de type α (1,4) et α (1,6).

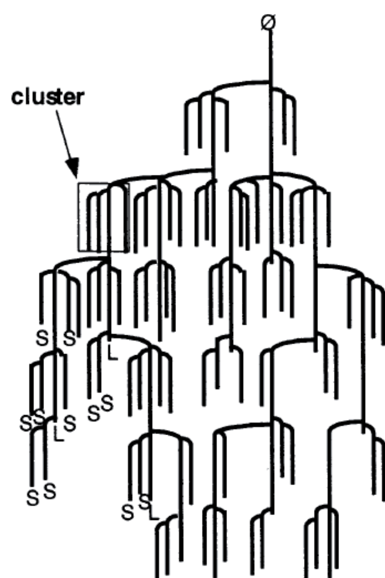


Fig. 41 Représentation schématique de la macromolécule d'amylopectine (**Buléon et al., 1998**).

L'amylopectine est un homopolymère de α-D-glucopyranose liés à 95 % par des liaisons α (1,4) et à environ 5 % par des liaisons α (1,6) (**Fig. 40**). Ces dernières font de l'amylopectine – à la différence de l'amylose – un polymère très ramifié. L'amylopectine est constituée de plusieurs hélices (semblables à celles de l'amylose) dont une extrémité s'accroche sur une hélice principale via sa fonction alcool primaire du carbone n°6 (**Fig. 41**). L'amylopectine a donc une chaîne principale sur laquelle viennent se brancher des chaînes secondaires.

L'ensemble des chaînes courtes (S) sous forme d'hélices reliées à une même chaîne forme un cluster (**Fig. 41**). 80 à 90 % du nombre total des chaînes d'amylopectine sont impliquées dans les clusters. Les autres chaînes, plus longues (L), relient ces grappes entres elles. Les chaînes courtes ont un degré de polymérisation (DP) compris entre 12 et 20. Celui des chaînes longues est compris entre 30 et 45.

Contrairement à la région de la ramification qui est une zone amorphe, les grappes (clusters) de chaînes liées en α (1,4) sont semi-cristallines. Elles s'organisent en doubles hélices gauches. Chaque hélice est parallèle à sa voisine, avec un décalage d'un demi - pas selon l'axe de l'hélice (**Monnet, 2008**).

D'après Boursier (2005), l'amylose présente un degré de polymérisation qui varie entre 500 et 6000, tandis que celui de l'amylopectine se situe entre 9000 et 13000.

Starch source	Amylose	Amylopectine
Hight amylose corn	50-85	15-50
Corn	26	74
Waxy corn	1	99
Wheat	25	75
Rice	17	83
Cassava	17	83
Tapioca	17	83
Potato	21	79

Tab. 4 Proportions massiques d'amylose et d'amylopectine dans des amidons de différentes origines botaniques : maïs de différents types, blé, riz, manioc, tapioca, pomme de terre (**Stephen et Phillips, 2010**).

L'origine botanique de l'amidon détermine le ratio amylose/amylopectine, comme indiqué dans le tableau de la **Tab. 4**, ainsi que le rapport chaînes longues/chaînes courtes (ratio L/S= 5 pour les amylopectines de tubercules et 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses) (**Boursier, 2005**).

Propriétés des macromolécules

Une des extrémités de la chaîne d'amylose ou d'amylopectine est réductrice car la fonction hémiacétalique (groupe -OH impliqué dans la réaction osidique) est libre sur le dernier monomère de la chaîne. Plus globalement, ce sont des macromolécules qui ont une prédisposition à interagir par liaison hydrogène avec les molécules qui les entourent en raison des nombreux groupes -OH tournés vers l'extérieur des hélices.

Contrairement aux hélices de cellulose qui sont étroites et étirées (un tour toutes les deux unités) et permettent de former des fibres, les hélices d'amidon sont creuses et forment une cavité dans laquelle peuvent par exemple se stocker certaines molécules, comme des acides gras (**Godet et al., 1993**). Cette cavité est hydrophobe. En effet, sur chaque unité de D-glucopyranose, seulement trois groupes hydroxyles sont libres et peuvent s'orienter d'un côté de la molécule, la rendant hydrophile. Le côté opposé, recouvert de groupes –CH, est donc moins hydrophile. L'amylose formant une hélice, on obtient par conséquent l'intérieur hydrophobe et l'extérieur hydrophile (**Liu et al., 2000**).

Fraction non glucidique

En plus de l'amylose et de l'amylopectine, l'amidon contient une fraction non glucidique (minéraux, protéines, etc.) qui représente 1 à 2 % de son poids total, selon l'origine botanique et le procédé d'extraction utilisé. Cette fraction non glucidique a une influence non négligeable sur les propriétés physico-chimiques de l'amidon (**Le Meur, 1984**).

La fraction non glucidique est essentiellement constituée de lipides. On distingue les lipides de surface (triglycérides) des lipides internes. Ces derniers sont surtout présents dans les amidons de maïs, qui forment des complexes d'inclusion dans l'hélice d'amylose (**Fig. 42**).

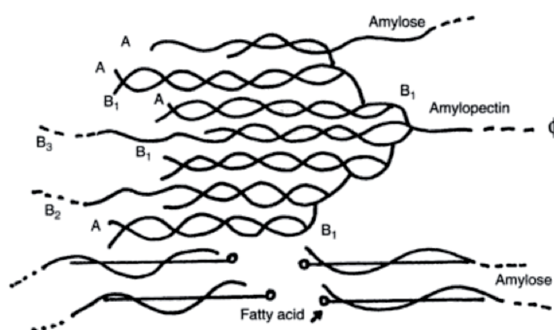


Fig. 42 Représentation schématique de l'ensemble des macromolécules d'amidon, avec inclusion d'acide gras (les lettres A, B_1, B_2 et B_3 se réfèrent au degré d'embranchement des chaînes) (**Zobel, 1992**).

Le reste de la fraction non glucidique contient des protéines, des enzymes, des acides aminés et des acides nucléiques. D'après **Seguchi et Yamada (1989)** la présence de protéines se répercute sur les propriétés rhéologiques de l'amidon et sur leur aptitude à l'hydrolyse enzymatique.

Enfin on trouve une partie minérale, qui elle aussi impacte les propriétés de l'amidon. L'amidon de pomme de terre contient une quantité importante de phosphore (0,06 à 0,09% en masse, contrairement à l'amidon de maïs qui n'en contient que 0,015 à 0,02%) (**Maurer, 2009**). Il est contenu sous forme de phosphates (ortho-acide phosphorique lié chimiquement à l'amidon), qui confère à l'amylopectine des propriétés polyélectrolytes (échangeur de cations) et d'auto-hydrolyse (l'acide amylo-phosphorique formé sur certaines macromolécules est capable de dégrader l'ensemble des molécules d'amidon). (**Palasiński, 1980**).

De la micro à la macrostrucure

Les granules d'amidons présentent lorsqu'on les observe en lumière polarisée, une croix noire appelée « croix de Malte » (**Fig. 43**).



Fig. 43 Grains d'amidon observés au microscope optique, à gauche en lumière classique à droite en lumière polarisée.
© Aurélie Vissac / CRAterre-ENSAG

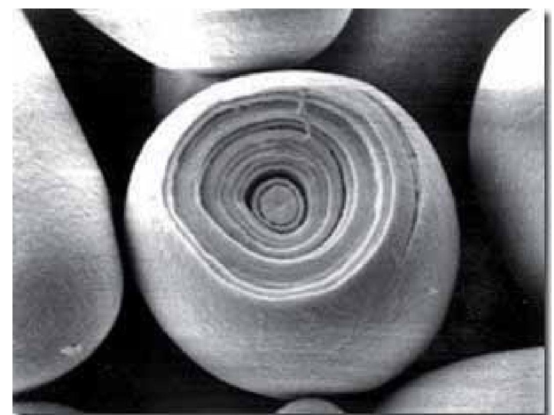


Fig. 44 Grain d'amidon sectionné vu au MEB.
http://www.ianhopkinson.org.uk/tag/starch/

D'après **Buléon et al. (1998)**, ce phénomène de biréfringence positive est dû à une organisation particulière de l'intérieur des grains d'amidon (**Fig. 44**).

Une section du grain révèle des couches concentriques plus ou moins cristallines (Fig. 45) : les grappes d'amylopectine s'orientent de manière radiale, pour former des lamelles cristallines. De très fines lamelles amorphes, composées par des zones de ramification des chaînes d'amylopectine, séparent les lamelles cristallines. Cette succession de fines couches cristallines et amorphes forme un anneau semi-cristallin, centré sur le hile (centre de croissance du grain). Des zones plus riches en amylose, amorphes, s'intercalent entre les différents anneaux concentriques. Le degré de cristallinité de l'amidon varie entre 15 % et 45 % selon l'origine botanique (Zobel, 1988).

D'après Monnet (2008), les chaînes macromoléculaires d'amylopectine peuvent s'organiser de manière différente, conduisant à la formation de grains de différents types, comme cités précédemment. Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes d'amylopectine peuvent donner naissance à des cristaux A ou B. Ce qui différencie les deux allomorphes A et B est l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline. Le type A correspond à une maille de type monoclinique tandis que le type B correspond à une maille hexagonale.

L'eau fait partie intégrante de la structure cristalline de l'amidon. L'amidon natif, insoluble dans l'eau, a la capacité de fixer jusqu'à 40% de son poids en eau. Dans une maille monoclinique, quatre molécules d'eau peuvent être fixées et trente six dans une maille hexagonale. Ainsi, une forte humidité et une température basse engendrent principalement la formation de l'allomorphe B. Dans les conditions inverses, c'est l'allomorphe A qui sera prédominant. D'après Barsby et al. (2001), elle est centrée sur le hile, centre initial de croissance des couches concentriques.

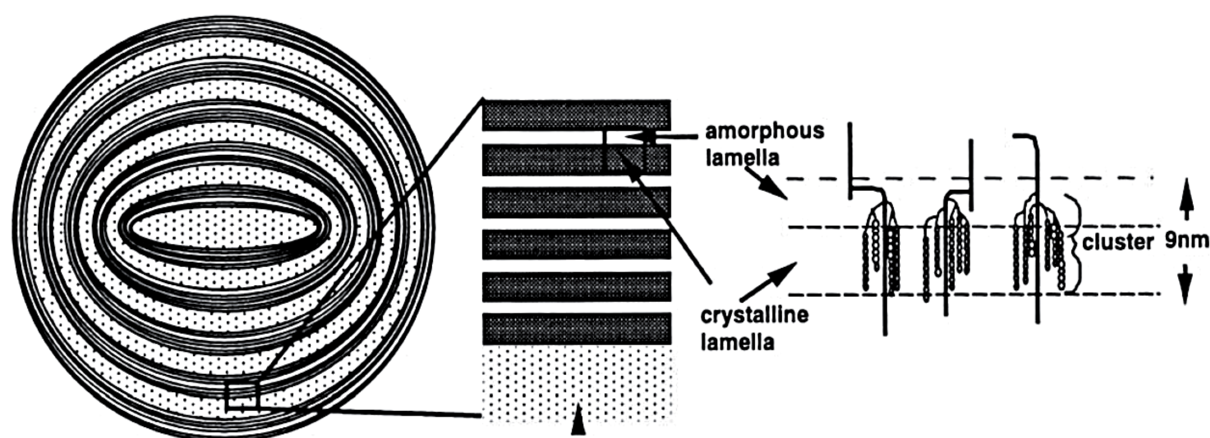


Fig. 45 Représentation schématique d'un grain d'amidon avec les anneaux de croissance : en noir les parties cristallines, en clair les parties amorphes (Buléon et al., 1998).

Amidons modifiés

En modifiant l'amidon par voie enzymatique (dépolymérisation ou isomérisation) ou par traitements thermiques (séchage à sec), on obtient des dextrines. Ce sont des unités D-glucopyranose qui forment des sucres plus simples comme le glucose, le maltose, le fructose, etc.

En substituant les groupements hydroxyles par des fonctions esters ou ethers, les propriétés de l'amidon changent (Linden et Lorient, 1994). On obtient des amidons réticulés, stabilisés ou spécifiques de différentes natures (anioniques, cationiques, hydrophobes, etc.).

Les amidons modifiés ne seront plus détaillés, afin de se concentrer sur les propriétés des amidons natifs.

Identification de la présence d'amidon

La présence d'amidon peut être identifiée facilement à l'aide d'un test colorimétrique : le Lugol, solution composée de diiode et d'iodure de potassium, se colore en bleu violet en présence d'amidon. Le diiode se fixe à raison d'une molécule tous les deux tours d'hélice (Fig. 46). Le chauffage comme les pH basiques séparent le diiode de l'amylose et font donc disparaître réversiblement la coloration.

Conformations

Il est possible d'avoir une idée de la conformation des macromolécules, en observant simultanément la masse molaire (Mw) et le rayon de giration (Rg). Ces deux paramètres sont reliés selon la relation Rg = k Mwv. La conformation dans laquelle se trouve la molécule est donnée par la pente k.

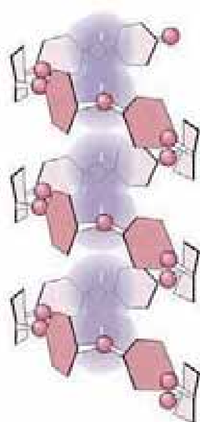


Fig. 46 **Fixation des molécules de diiode (violet) à l'intérieur des hélices d'amylose (rose)** (Garrett et Grisham, 2000).

Lee et al. (2009) ont observé la molécule d'amylopectine sous forme de sphère compacte (k=0.33) et de pelote statistique (k=0.5). Dans le premier cas, elle provenait d'amidon de mais riche en amylopectine de cristaux de type A (maïs cireux et maïs normal), tandis que dans le second cas il s'agissait de cristaux de type B dans un maïs riche en amylose, et au degré de polymérisation plus élevé (chaînes plus longues).

D'après Gérard et al (2001), l'amylopectine qui présente des chaînes courtes à faible espacement entre les embranchements, aura tendance à adopter une conformation sphérique compacte.

Effet du pH

Effet du pH sur la charge

Même si certains auteurs considèrent l'amidon natif comme neutre (Ravishankar et al., 1995), la plupart l'assimilent à un polysaccharide anionique, en raison de la présence fréquente, en plus des groupes hydroxiles, de groupes phosphates et/ou d'acides gras, qui se chargent négativement à mesure que le pH augmente Le PIE de l'amidon est situé à pH 6,5 et sa charge négative est maximum à pH10-11 (Chen and Jane, 1994 ; Yamamoto et al., 2006 ; Bertuzzi et al., 2007 ; Sterling, 1978).

Effet du pH sur la conformation

D'après Lee et al. (2009), à pH5 ou à pH10, les molécules d'amidon (amylose et amylopectine) sont partiellement dégradées comme l'indique la diminution de leur masse molaire (Mw) et leur rayon de giration (Rg) (proportionnel à la taille de la molécule pour des molécules linéaires), comparé à ceux observés à pH neutre. On obtient, par exemple pour l'amylopectine d'un maïs *normal*, à pH5 : Mw=100x106 g/mol, à pH7 : Mw=250x106 g/mol et à pH10 : Mw=150x106 g/mol.

A pH5 se produit l'hydrolyse des liaisons osidiques qui séparent les unités élémentaires de l'amylose et de l'amylopectine (dextrinisation). A pH basique modéré (env. pH9), la rupture des liaisons hydrogènes entre les chaînes entraîne leur dissolution. De plus, l'ionisation des groupes –OH favorise la dissolution en provoquant une répulsion électrostatique entre les chaînes.

A partir de pH10, d'après Han et Lim (2004), les macromolécules d'amidon commencent à se dégrader. L'avancement de la réaction de dégradation de l'amidon en milieu alcalin est influencé par de nombreux paramètres (température, nature et concentration de la solution alcaline utilisée, présence d'oxygène, etc.).

Les changements structurels observés en conditions basiques (pH10) sont plus importants pour l'amylose que pour l'amylopectine (Lee et al., 2009). Cette dernière, plus ramifiée, est en général plus résistante à la dissolution (Han et Lim, 2004).

La sensibilité des molécules d'amidon à l'augmentation de pH dépend de la structure de l'amidon et par conséquent de son origine botanique (ratio amylose/amylopectine, type de cristaux A ou B, degré de polymérisation, etc.). Par conséquent, pour provoquer une dissolution de l'amidon en milieu alcalin sans trop l'endommager, le pH doit être fixé en fonction de l'amidon étudié. On utilise en général des concentrations en NaOH de 1 à 2M (Han et Lim, 2004).

Lait d'amidon

En agitant des grains d'amidon dans de l'eau froide, il se forme une solution appelée lait d'amidon en raison de sa couleur blanche, plus ou moins opaque selon la concentration en amidon. Cette solution peut être considérée comme une suspension, en raison de la faible taille des particules considérées, assimilables à des colloïdes.
Une fois dans l'eau, les grains d'amidon gonflent légèrement. Leur élasticité confère certaines propriétés rhéologiques à la suspension.

D'après Barrera et al. (2013), la suspension a un comportement thixotrope pouvant être décrit par le modèle de Weltman. Elle présente un comportement intermédiaire entre celui d'une suspension d'amidon en début de gélification et celui d'un gel d'amidon.

D'après Frith and Lips (1995), le lait d'amidon est une suspension rhéoépaississante dont le comportement rhéologique est déterminé par la distribution de taille des grains et la viscosité du milieu dans lequel ils

baignent. Dans une suspension contenant autant d'eau que de grains d'amidon (équivalence en masse), les grains forment un empilement compact. C'est-à-dire que les grains sont ordonnés et en contact, comme dans un tas de sable que l'on aurait vibré. Par conséquent, la suspension adopte un comportement proche de celui d'une poudre : les forces entre particules ne sont plus transmises par le liquide, ce sont des forces mécaniques de contact. Sous l'effet d'une contrainte de cisaillement, on observe une légère augmentation de volume de la suspension. Cette observation est due au phénomène de dilatance de la suspension (Fig. 47).

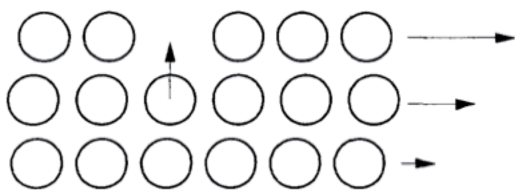


Fig. 47 Représentation schématique du phénomène de dilatance dans un empilement compact (Frith and Lips, 1995).

D'après Steeneken (1989), le comportement rhéologique des suspensions d'amidon suit un modèle à deux régimes : à faible concentration en amidon (régime dilué) c'est la fraction volumique de grains d'amidon gonflés qui détermine la rhéologie, tandis qu'à plus forte concentration (régime concentré) c'est l'élasticité (au sens mécanique) des grains qui prévaut.

Les interactions des grains d'amidon avec l'eau sont peu connues. La surface spécifique des grains d'amidon permet d'évaluer leur activité de surface. Celle-ci dépend de la taille des grains, de leur forme et de leur porosité. Juszczak et al. (2002) ont démontré que la surface spécifique dépend de l'origine botanique de l'amidon. Les pores semblent dans la plupart des cas être de forme conique, et de dimension comprise entre 10 et 14.5nm.

Les propriétés de surface de l'amidon (cristallinité, fraction non glucidique adsorbée, porosité) déterminent l'interaction avec son environnement. D'après Sevenou et al. (2002), l'amidon de pomme de terre et d'amylomaïs ont un taux de cristallinité plus élevé, donc un niveau d'organisation de surface plus important que le maïs et le maïs cireux.

La gélification

Effet de la température

L'obtention d'un gel à partir de grains d'amidon en suspension dans l'eau s'appelle la gélification. Cette transformation comprend deux étapes : la solubilisation et la rétrogradation.

En présence d'eau chaude, les grains d'amidon éclatent pour former une solution visqueuse plus ou moins translucide selon la concentration d'amidon appelée empois d'amidon (Fig. 48).

Cette transformation commence lorsque la température de la suspension de grains d'amidon atteint environ 60°C (Miles et al., 1985). Les granules gonflent, de manière irréversible, jusqu'à atteindre plusieurs fois leur taille initiale. Ils perdent leur structure semi-cristalline, comme en témoigne la disparition de croix de Malte.

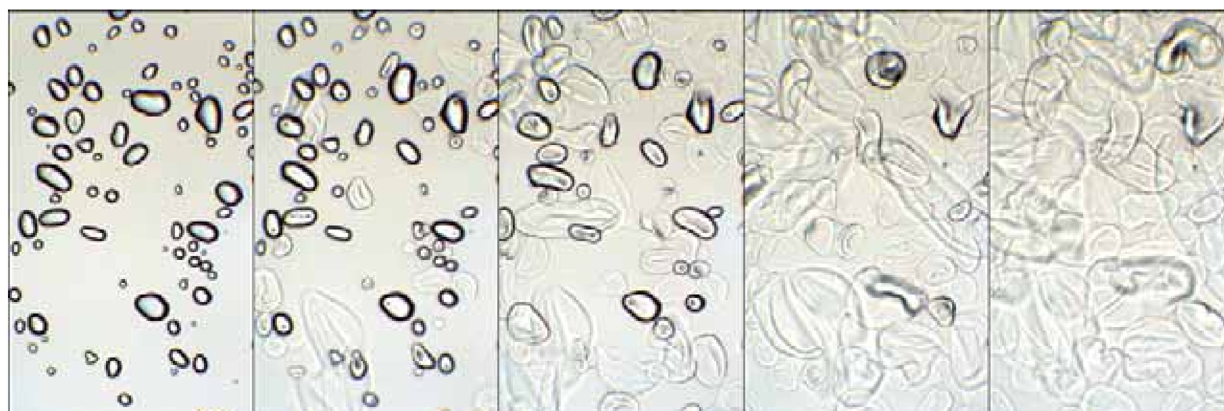


Fig. 48 De gauche à droite : cinq photographies successives de microscope optique, les grains d'amidon gonflent puis éclatent.

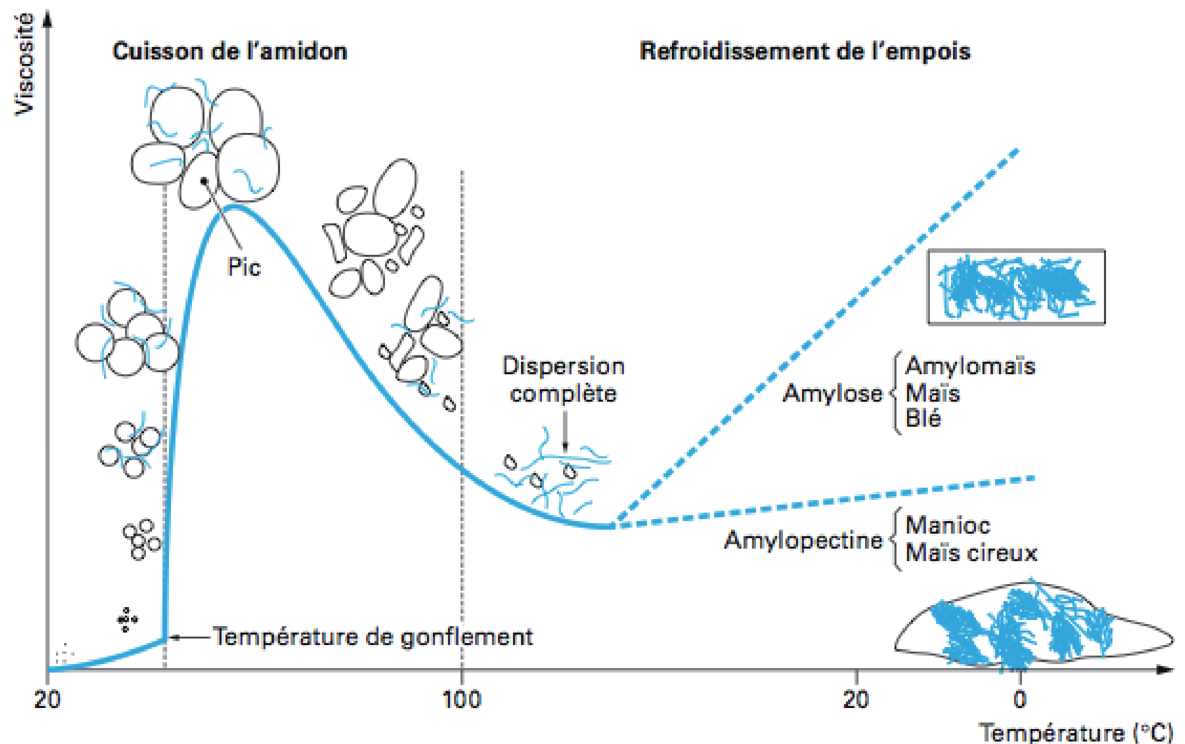


Fig. 49 **Comportement général des amidons à la cuisson et au refroidissement** (Boursier, 2005).

Lors de ce gonflement, l'amylose amorphe, macromolécule linéaire, se solubilise et s'échappe des grains, épaississant la phase continue. La viscosité augmente, on obtient l'empois d'amidon. La viscosité est maximale lorsqu'il y a un maximum de grains gonflés. Cela correspond à la température de gélification, notée T_p. Elle est repérable par un pic d'enthalpie car elle correspond à une transition endothermique.

L'augmentation de température finit par rompre les liaisons hydrogène qui organisaient en grappe les chaînes courtes d'amylopectine, permettant ainsi l'hydratation des hélices qui perdent alors leur structure semi-cristalline. La solubilisation totale des macromolécules et la disparition des grains entraînent une baisse de la viscosité (Fig. 49).

En refroidissant l'empois se gélifie : les phases riches en amylose cristallisent. Il se forme un réseau tridimensionnel qui résiste à la température. Cette recristallisation, qui se produit de proche en proche et de manière aléatoire, est appelée rétrogradation.

Les phases riches en amylopectine nécessitent plus de temps que l'amylose pour s'organiser (jusqu'à plusieurs jours) car les zones de ramification s'opposent à la formation de cristaux qui se forment au niveau des grappes. Par conséquent le gel obtenu se tient d'autant plus que le contenu de l'amidon en amylose est important.

La Fig. 50 illustre l'influence de l'origine botanique (et donc du ratio/amylopectine) sur la consistance du gel obtenu (**Fredriksson et al., 1998**). Le gel d'amidon de maïs cireux, contenant seulement 0,5% d'amylose, n'est pas ferme et coule comme un liquide visqueux. Au contraire le gel d'amidon de blé apparaît plus proche d'un solide que d'un liquide.

L'étude des propriétés rhéologiques du gel d'amidon indique qu'il est rhéoépaississant au premiers stades de la gélification (comme la suspension d'amidon) et devient rhéofluidifiant une fois la gélification terminée (**Rao et al., 1997**). Les macromolécules dans le gel sont déployées et déformables.

Changements de conformation pendant la gélification

L'augmentation de la température provoque une modification de la conformation des macromolécules d'amylose et d'amylopectine appelée transition hélice-pelotte (*helix-coil*), qui correspond à un déploiement des chaînes, initié par l'extrémité libre (Fig. 51).

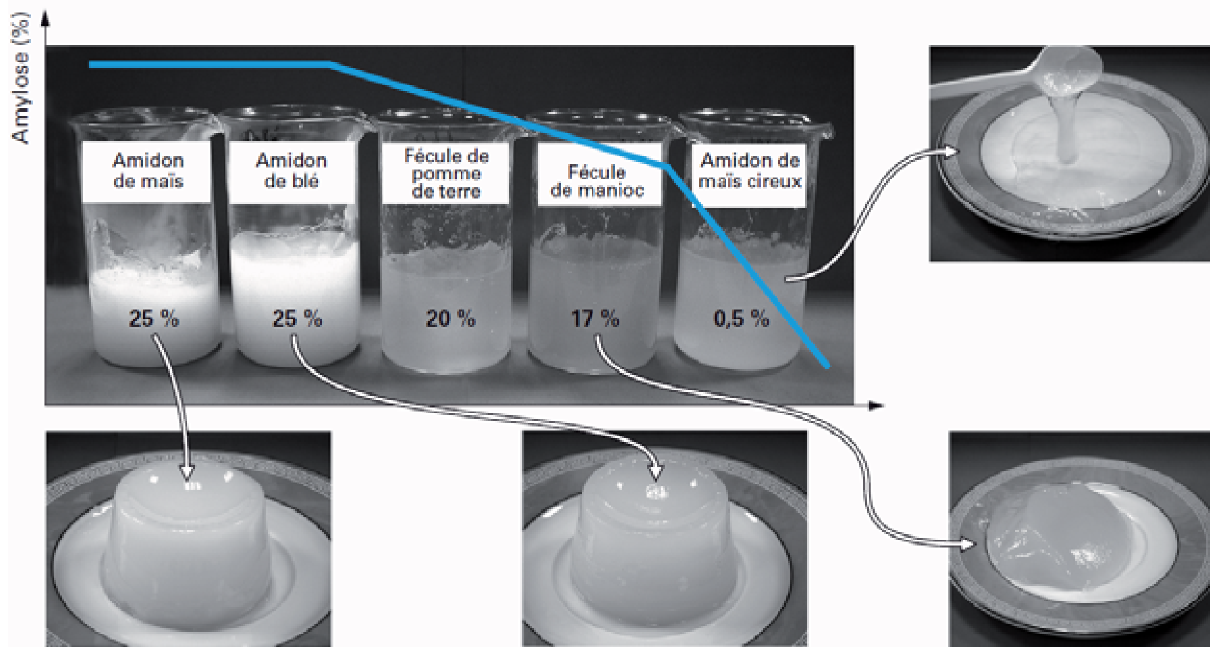


Fig. 50 **Empois d'amidon à 5,7% de matière sèches après cuisson et refroidissement** (Boursier, 2005).

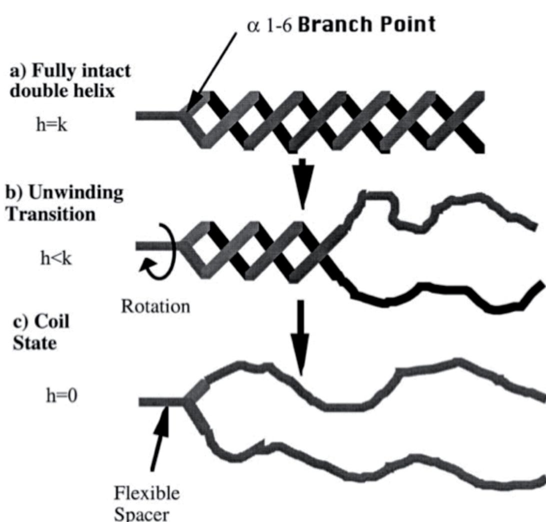


Fig. 51 **Schéma représentant le déploiement des chaînes par transition *hélix-coil* au début de la gélification** (Waigh et al., 2000).

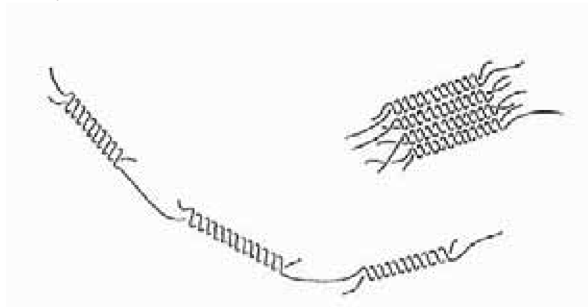


Fig. 52 **Schéma représentant les doubles hélices ainsi qu'une association de doubles hélices en fin de gélification** (Morris, 1990).

Lors du refroidissement, les chaînes s'assemblent entre elles, formant à nouveau des doubles hélices. Les paires formées peuvent être différentes de celles qui existaient avant la gélification. Selon Morris (1990), les doubles hélices sont liées entre elles par les parties linéaires des chaînes (Fig. 52). C'est cette nouvelle conformation qui se produit pendant la rétrogradation et donne au gel sa rigidité.

Autres moyens de provoquer la gélification

La gélification peut être provoquée par ajout d'hydroxyde de sodium (soude), qui, ajouté en quantités suffisantes (2.82 à 3.76 meq NaOH/g d'amidon), permet de rompre les liaisons hydrogène entre molécules (Maher, 1985).
De plus, la gélification peut être provoquée par augmentation de la pression. On parle de gélification à haute pression. D'après Simonin et al. (2011) plusieurs centaines de MPa sont nécessaires pour provoquer la gélification par éclatement des grains.

On ne connaît pas exactement les phénomènes mis en jeu lors de la gélification à haute pression, mais ils sont très certainement différents de ceux qui régissent la gélification par voie thermique. D'après Zipp et Kauzman (1973), l'élévation de température conduit à une augmentation d'énergie cinétique et donc du volume libre, alors que l'effet de la haute pression a à voir avec la compression du volume.

En réponse à l'augmentation de pression, le volume molaire diminue et les molécules subissent un réarrangement de leur structure secondaire. Les groupes hydrophobes tendent alors à s'orienter vers l'extérieur et s'exposent au solvant (Seeman et al., 2001).

D'après Buckow et al. (2007), la gélification à haute pression est souvent incomplète car les liaisons hydrogène et van der Waals, stabilisées par l'augmentation de pression, rendent la conformation hélicoïdale plus favorable qu'un déploiement et qu'une dissociation des chaînes. La transition *helix-coil* n'est que partielle (Fig. 53).

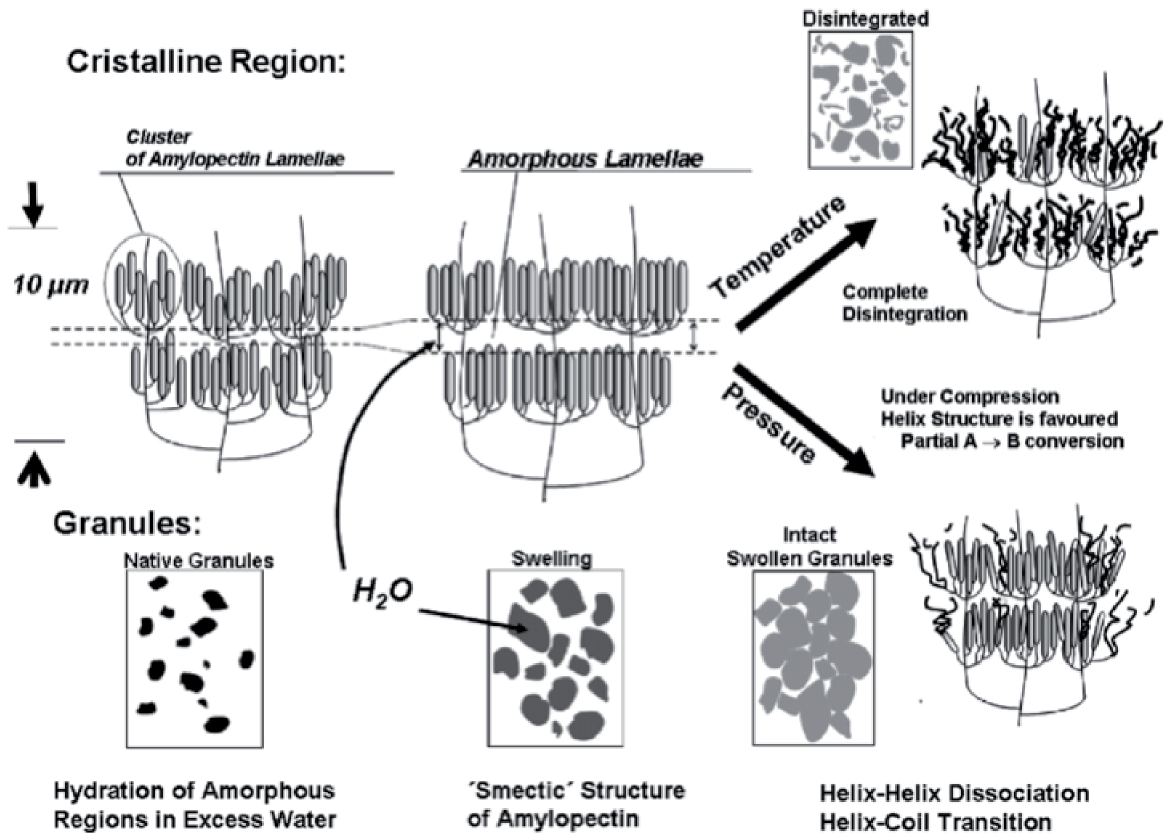


Fig. 53 Schéma représentant l'effet sur la structure cristalline d'une augmentation de température ou de pression en vue de provoquer la gélification (Buckow et al., 2007)

Par conséquent, les gels d'amidon générés par haute pression auront souvent de moins bonnes propriétés que les gels générés par voie thermique. Le module de compression peut notamment être plus faible, car moins d'amylose est libérée des grains (Douzals et al.,1998). Certains amidons, riches en amylopectine (amidons cireux) produisent cependant des gels plus visqueux par augmentation de pression que par augmentation de température (Blaszczak et al., 2005).
L'effet de la pression et de la température peut être couplé pour obtenir une gélification optimale (Buckow et al., 2007).

Facteurs influençant la gélification

Plusieurs facteurs influent sur le processus de gélification et sur les propriétés finales du gel :

- ***l'origine botanique de l'amidon*** : elle détermine de nombreux paramètres tels que la distribution des tailles de grains, le degré de cristallinité, le type de cristaux, le degré de polymérisation et la taille des chaînes, le ratio amylose/amylopectine, etc. Les températures caractéristiques de la gélification sont donc différentes selon l'origine botanique de l'amidon (Tab. 4).

L'une des explications avancées par Fredriksson et al. (1998) est que l'amylopectine comportant des phases cristallines, l'énergie à fournir pour rompre l'ensemble des liaisons est plus importante que pour l'amylopectine que l'amylose. Plus le contenu en amylopectine est important, plus la gélification a lieu à haute température. En outre, plus le degré de polymérisation moyen des macromolécules est important, plus la plage de températures de gélification est grande.

Range of values for temperatures of gelatinization of some starches			
	Temperature (°C)		
Source	Initiation	Midpoint	Completion
Corn	62	67	72
Waxt corn	63	68	72
Wheat	52	58	64
Potato	50	60	68
Rice	66	72	78
Manihot	61	66	71

Tab. 4 **Températures de gélification en fonction de l'origine botanique de l'amidon (température de gonflement, pic de gélification et dissolution complète)** (Stephen et Phillips, 2010)

- ***le pH*** : A pH 12.5, la majorité des groupes –OH de l'amidon sont ionisés, donc la répulsion électrostatique entre macromolécules est plus forte, ce qui retarde l'agglomération des chaînes d'amidon et rend plus difficile la rétrogradation (Suortti et al., 1998).

L'effet du pH sur les propriétés du gel n'est cependant pas systématique et semble dépendre fortement de l'origine botanique de l'amidon et de la présence de molécules non glucidiques adsorbées en surface. Selon García-Alonso et al. (1999) et Muhrbeck et Eliasson (1987), une variation de pH de 3.5 à 10.5 n'a aucune influence sur la gélification par voie thermique de l'amidon de riz, de blé, de manioc et de maïs.

- ***la teneur en eau*** : la taille finale des grains dépend de l'espace libre autour des grains et donc de l'eau disponible (Keetels et al., 1996). On considère qu'au-delà de 70%(w/w) (70% d'eau et 30% d'amidon en masse), l'eau est en excès. On observe une seule transition endothermique (un pic T_{p1}). A des concentrations en eau plus faibles, de 30 à 70% (w/w), il n'y a pas assez d'eau pour hydrater tous les grains d'amidon, et par conséquent la plage de température de gélification est plus large.

La température du premier pic T_{p1} reste inchangée mais une seconde transition endothermique est observée à une température T_{p2} supérieure à T_{p1}. Plus il y a d'eau, plus T_{p2} se rapproche de T_{p1} car l'eau abaisse le point de fusion des zones cristallines (Biliaderis, 2009 ; Parker et ring, 2001).

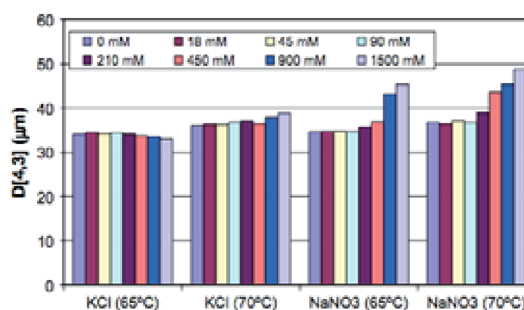


Fig. 54 **Effet de KCl et de $NaNO_3$ sur la gélification de l'amidon de blé : diamètre des grains en fonction de la force ionique et de la température** (Zhu et al., 2009).

- ***la présence de sels*** : certains sels, comme les chlorides, ont un effet inhibiteur sur la gélification alors que d'autres, comme les nitrates, la favorisent. On entend par inhibiteur un sel qui augmente la température de la transition endothermique (Tp) : il faut chauffer d'avantage pour faire gonfler les grains d'amidon.
L'effet du sel à différentes concentrations est complexe et difficile à observer car il dépend de la température (Fig. 54).

Il est généralement admis que les anions ont plus d'effet que les cations sur la gélification de l'amidon. Cela a pu être prouvé en réalisant des études croisées. Par exemple, NaCl a un effet très similaire à NaNO3, mais différent de KCl (Zhu et al., 2009 ; Ahmad et Williams, 1999).

Pour les anions, deux phénomènes distincts se produisent et agissent en sens contraire sur la gélification.

D'une part, lorsque la force ionique augmente, elle comprime la couche diffuse (couche de Gouy) autour des macromolécules. Celles-ci peuvent se rapprocher d'avantage et s'attirer sous l'effet des forces de van der Waals. Il faut alors plus d'énergie pour les séparer : Tp augmente.

D'autre part, l'adsorption d'ions négatifs à la surface des macromolécules augmente la densité de charge à leur surface, favorisant la répulsion électrostatique entre macromolécules. Il faut alors moins d'énergie pour les séparer : Tp diminue.

Il semblerait que le premier phénomène soit prédominant à faible concentration, alors que le second s'observe à des concentrations plus élevées (la force ionique est testée jusqu'à 6M). Le deuxième effet décrit n'est pas valable pour tous les anions. En effet, les ions s'adsorbent à la surface des macromolécules d'amidon de manière sélective. Des différences sont observables entre les ions brisants et les ions structurants. Ahmad et Williams (1999) ont montré (Fig. 55) que les ions brisants introduits en quantité suffisante, ont tendance à favoriser la gélification. Les ions structurants ont tendance, au contraire, à l'inhiber.

.

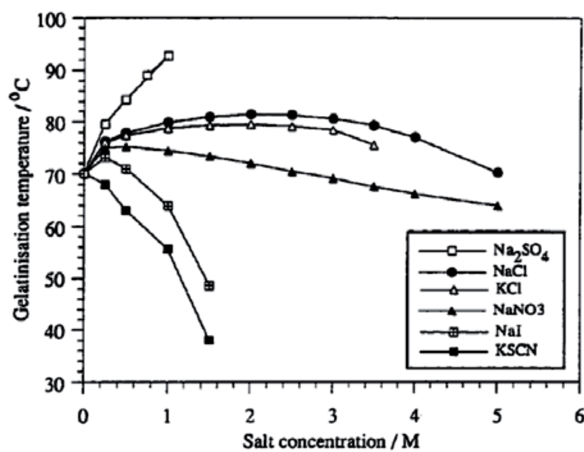


Fig. 55 Effet de différents sels sur la température de gélification (Tp) de suspension d'amidon de sagou en concentration 10% (Ahmad et Wiliam, 1999).

D'après Day et al. (2012), la présence de sel, NaCl, inhibe la gélification. Pour expliquer ce phénomène, il met en avant la présence de l'ion Na^+ qui limite les interactions eau – amidon, ralentissant voire empêchant son gonflement.

Résumé

L'amidon forme des petits grains blancs qui s'organisent en couches concentriques. Les deux polysaccharides qui composent l'amidon, l'amylose et l'amylopectine, se désorganisent lorsque la température atteint 60-70°C en présence d'eau. Les grains d'amidon gonflent jusqu'à éclater. En refroidissant, un gel se forme : cette étape s'appelle la rétrogradation. C'est sous cette forme d'empois que l'amidon est utilisé pour stabiliser la terre.

Selon l'origine botanique de l'amidon, la proportion amylose/amylopectine varie. Les gels d'amidon riches en amylopectine (maïs cireux) mettent plus de temps à se forme et sont globalement mous. A l'inverse, les gels d'amidon de blé sont rapidement très fermes. Ceci explique que certains maçons aient leurs préférences quant à la source d'amidon, mis à part la notion d'accessibilité (géographique, économique, déchets alimentaire, etc.). La fécule de manioc, comme l'amidon de riz, forment des gels plus souples que la farine de blé. La fécule de pomme de terre est intermédiaire.

En outre, tous les gels d'amidon naturels sont des gels rhéofluidifiants. C'est-à-dire que plus on agite le gel plus il devient fluide. Cette propriété peut très probablement se retrouver dans le mortier frais de la terre stabilisée à la colle d'amidon. On peut conclure que ce stabilisant a la capacité de modifier la consistance du mortier pour le rendre plus souple lors de l'application.

D'un point de vue physico-chimique, plusieurs facteurs comme le sel, l'acidité de l'eau, la quantité d'eau et la température ont une forte influence sur la formation des gels d'amidon.

Le sel de cuisine ralentit voire inhibe le phénomène de gélification. De même, une eau trop calcaire empêche la formation de la colle. D'autres sels, dont les ions sont brisants comme les nitrates, ont tendance à favoriser la gélification.

Des pH modérés, entre 3 et 10, n'ont pas vraiment une grande influence sur la gélification et la rétrogradation. En revanche l'ajout de composés basiques comme la soude en quantité importante entraîne l'éclatement des grains d'amidon à température ambiante, sans toutefois qu'un gel se forme. Les molécules d'amylose et d'amylopectine se solubilisent mais ne se réorganisent pas pour gélifier.

Les protéines

Les protéines sont des molécules essentielles pour le fonctionnement cellulaire tant dans le monde animal que le monde végétal. Elles sont des fonctions très variées suivant leur nature. Certaines ont un rôle structurel, d'autres assurent le transport de molécules ou sont capables d'émettre ou de recevoir des signaux. D'autres encore ont un rôle catalytique ou à l'inverse de modération. Certaines protéines, comme les anticorps, sont impliqués dans la réponse immunitaire de l'organisme. Cet aperçu de fonction n'est pas exhaustif.

Les protéines sont de longues chaînes dont les maillons sont des acides aminés. Un acide aminé est une petite molécule composée d'un carbone asymétrique, le carbone α (C_α), lié à une fonction (acide) carboxyle COOH, une fonction amine NH_2, un hydrogène et un groupe R (Fig. 56). Cette chaîne latérale, R, identifie chaque acide α-aminé.

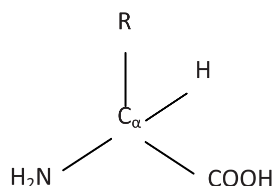


Fig. 56 **Formule générale d'un acide α-aminé.**

Une protéine de taille moyenne est constituée d'environ 200 acides aminés, liés entre eux par une liaison covalente. La polymérisation de la chaîne protéique se réalise par la perte d'une molécule d'eau lors de la condensation d'un groupement carboxyle (COOH) avec le groupement amine (NH2) du résidu suivant (Fig. 57).

On nomme résidu, l'acide aminé incorporé à la chaîne. Ce type de liaison est appelé liaison peptidique. Il s'agit d'une liaison rigide, les atomes des liaisons C=O et N-H sont maintenus dans le même plan. La grande majorité des liaisons peptidiques des protéines sont de type *trans* : les groupes CO et NH pointent dans des directions opposées. Les degrés de liberté pour le repliement de la chaîne protéique correspondent aux rotations autour des liaisons simples NH-Cα et Cα-CO. Il y a un grand degré de liberté de rotation autour de ces liaisons de chaque côté de l'unité peptidique rigide.

La chaîne protéique possède un sens défini par deux extrémités distinctes : la N-terminale et la C-terminale. Par convention, on considère l'extrémité aminée comme l'origine de la chaîne.

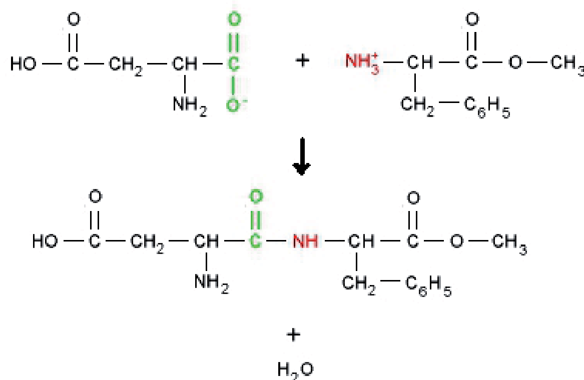


Fig. 57 **Réaction conduisant à la polymérisation d'une chaîne protéique. D'après http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/dc/Aspartame2.png.**

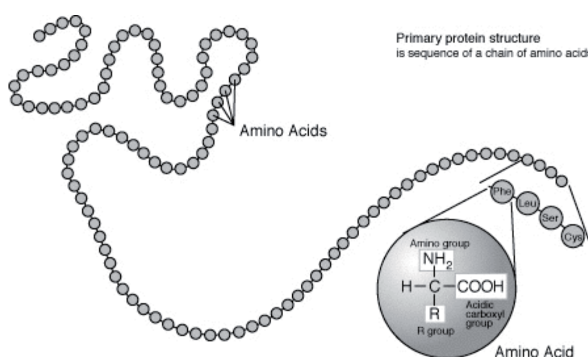


Fig. 58 **Chaîne d'acides aminés formant la structure primaire d'une protéine. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c1/Protein-primary-structure.png**

Toutes les protéines du vivant ne sont constituées que d'une vingtaine d'acides aminés distincts, par la nature de leur chaîne latérale (R). Les acides aminés, représentés sur la Fig. 59, sont regroupés suivant leur caractère chargé, polaire ou hydrophobe.

La séquence en acides aminés constitue la **structure primaire** de la protéine (Fig. 58). Certains morceaux de cette chaîne s'organisent en hélice, se rapprochent (groupes hydrophobe entre eux, ponts hydrogène) ou contraire reste éloignés (charges identiques). Cette organisation spatiale locale constitue la **structure secondaire**. La conformation spatiale globale de la protéine dans son milieu est la **structure tertiaire** : elle donne une partie de sa fonctionnalité à la protéine. Enfin, certaines protéines sont constituées par l'assemblage de plusieurs protéines, il s'agit de la **structure quaternaire**. Lorsque cette structure est perdue (par exemple par changements des conditions du milieu), la protéine se dénature et perd entièrement sa fonctionnalité première.

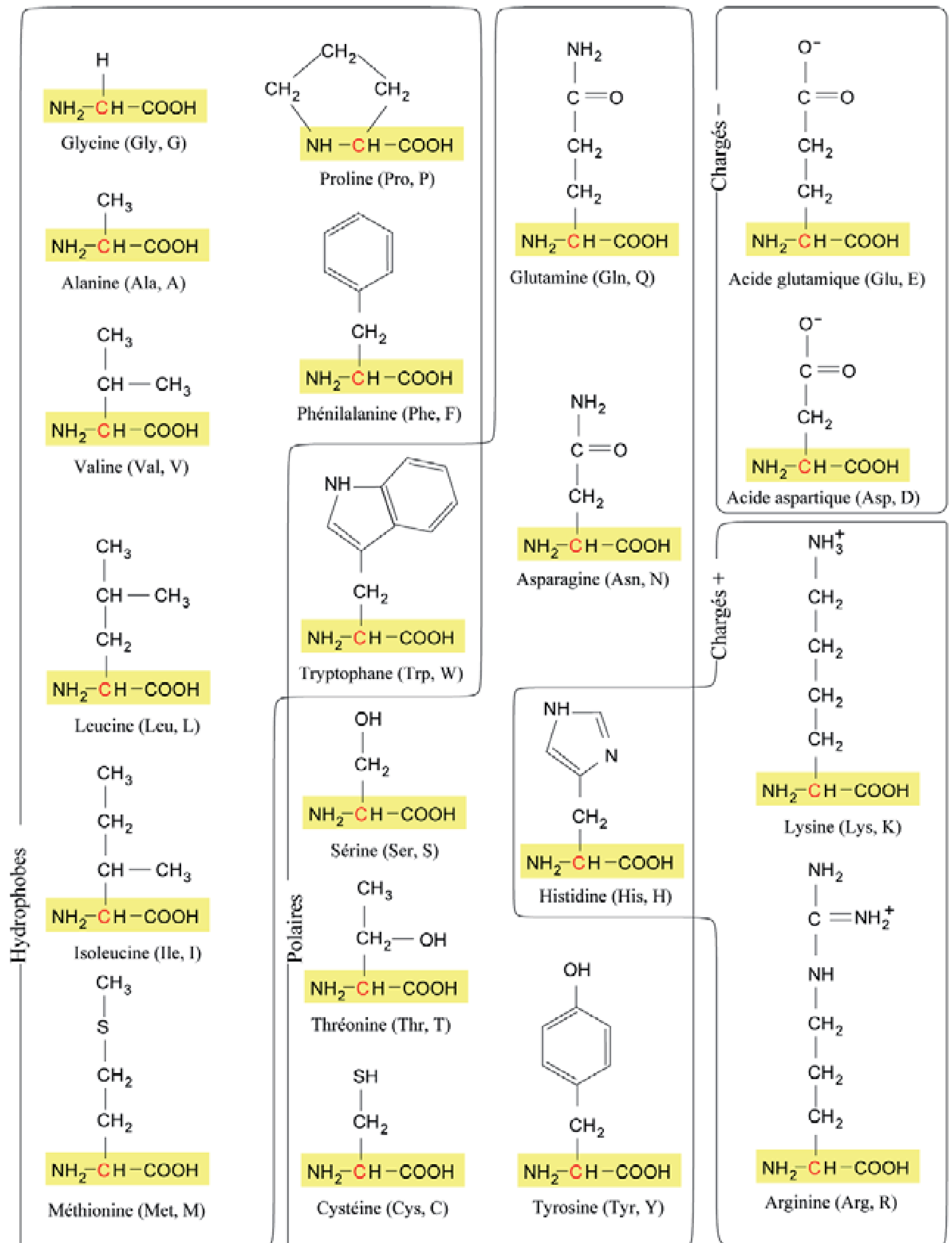


Fig. 59 Les vingt acides aminés qui constituent les protéines du monde végétal et animal (Martin, 2005).

La caséine

Il existe plusieurs recettes de stabilisation de la terre à base de caséine du fromage blanc. A partir de cette matière organique que l'on transforme par différents procédés naturels ou chimiques, on fabrique de la colle de caséine. Cette substance gluante est utilisée comme badigeon pour protéger les murs en terre ou directement mélangée avec la terre lors de la préparation de l'enduit. Quelques artisans l'utilisent pour améliorer la résistance à l'érosion et à l'eau de pluie de leurs enduits, pour rendre ces derniers plus durables dans le temps et ainsi protéger les constructions en terre.

Du latin *caseus* (= fromage), la caséine est une molécule du quotidien que l'on trouve dans le lait et par conséquent, tous ses dérivés. Le lait est composé essentiellement d'eau : elle représente plus de 80% en masse. Les autres composants du lait (protéines, graisses, lactose, vitamines et minéraux) sont des éléments essentiels dans la nutrition du nouveau né, qui contribuent à sa croissance.
Les protéines du lait sont majoritairement des caséines, qui sont regroupées en petits agrégats dispersés dans une phase aqueuse (**Fig. 60**). Le lait doit sa couleur blanche à cette dispersion assez stable de particules colloïdales.

Selon **Gaucheron (2005)**, la fraction minérale qui ne représente que quelques grammes par litre de lait, contient des cations (calcium, magnésium, sodium et potassium) et des anions (phosphate, citrate et chlorure). Dans le lait, ces ions jouent un rôle très important vis-à-vis de la structure et de la stabilité des agrégats de caséine dispersés.



http://www.easyfrenchcook.fr/img/img_r/i1220971456.jpg - http://www.gds53.com/Assets/Client/Images/GDS/53/services/LAIT/Lait.jpg

La composition du lait varie d'une espèce animale à l'autre (**Tab. 5**). Chez les vaches, il existe également des variations de ces proportions suivant les races, la période de lactation, la saison (par exemple pour les bovins, la nourriture est différente au printemps et en hiver), etc. La composition du lait reste donc assez variable, c'est pourquoi le tableau suivant présente des intervalles de composition moyenne pour les protéines et la fraction minérale. Selon ce même tableau, les caséines représentent au moins 75% des protéines du lait de vache ou de celui de brebis.

Lors de la fabrication du fromage, la caséine du lait coagule par l'action d'un acide produit par des bactéries naturellement présentes dans le lait ou par hydrolyse enzymatique grâce à la présure (enzyme digestive dite protéolytique). Suivant le procédé de coagulation de la caséine on parle de lactosérum acide (fromage blanc, yaourts) ou de lactosérum doux (fromages pour lesquels de la présure est utilisée).

Nature du lait	Eau	Extrait sec	Matière grasse	Protéines			Glucides	Minéraux
				Totales	Caséines	lactosérum		
Humain	905	117	35	12-14	10-12	4-6	65-70	3
Vache	900	130	35-40	30-35	27-30	3-4	45-50	8-10
Jument	925	100	10-15	20-22	10-12	7-10	60-65	3-5
Brebis	860	190	70-75	55-60	45-50	8-10	45-50	10-12
Truie	850	185	65	55-60	25-30	25-30	50-55	12-15
Chienne	800	250	90-100	100-110	45-50	50-55	30-50	12-14
Marsouin	430	600	450	120-130	-	-	10-15	6-8
Baleine		460	350	100	-	-	8	5

Tab. 5 Composition moyenne du lait en gramme par litre. **http://biochim-agro.univ-lille1.fr/proteines/co/ch4_intro.html**

Structure, taille et morphologie

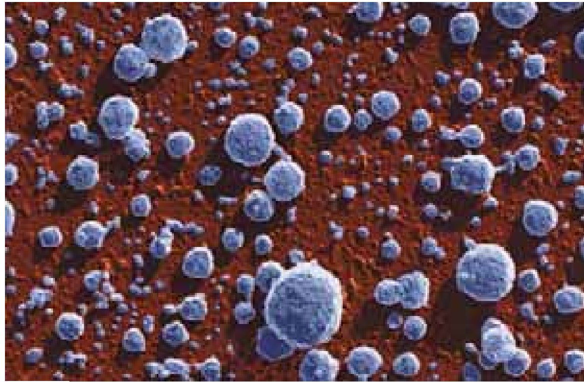


Fig. 60 Micelles de caséine d'après Kalàb (2010)

Les caséines font partie de la famille des phosphoprotéines. Il existe plusieurs types de caséine qui diffèrent par leur séquence en acides aminés, structure primaire. Elles présentent par conséquent différentes structures secondaires et tertiaires. Les principales caséines du lait de vache sont les caséines : α_{S1} ; α_{S2} ; β ; κ (Horne et al., 2008)

Description caséine α, β, κ

La caséine α_{S1} représente environ 2/3 des caséines soit autour de 12 g par litre de lait. Elle est constituée de 199 résidus d'acides aminés. Suivant la nature de ces derniers, plusieurs zones de la protéine se distinguent :

- la zone N-terminale jusqu'au 41ème acide aminé présente un fort caractère hydrophobe (les acides aminés qui portent cette propriété, la proline, sont en rouge)
- entre les acides aminés 41 à 80 : une zone hydrophile. En outre, on peut remarquer sept résidus de sérine phosphorylée (en bleu). Ces acides aminés ont un rôle important dans la captation d'ions phosphate de calcium.
- de 80 à 113, puis de 132 à 199 : deux zones hydrophobes.

La chaîne latérale des résidus de proline (Pro), composée de trois groupes CH_2 est hydrophobe (Fig. 62). Le groupement OH à l'extrémité des résidus de sérine (Ser) est hydrophile. Il se lie facilement à un groupe phosphate ($RHPO_4^-$). On parle alors de sérine phospholysée ou phosphosérine, résidu fortement hydrophile de charge négative, selon la réaction de la Fig. 63.

1	Arg Pro Lys His Pro Ile Lys His Gln Gly Leu Pro Gln Glu Val	15
16	Leu Asn Glu Asn Leu Leu Arg Phe Phe Val Ala Pro Phe Pro Glu	30
31	Val Phe Gly Lys Glu Lys Val Asn Glu Leu Ser Lys Asp Ile Gly	45
46	Ser Glu Ser Thr Glu Asp Gln Ala Met Glu Asp Ile Lys Gln Met	60
61	Glu Ala Glu Ser Ile Ser Ser Ser Glu Glu Ile Val Pro Asn Ser	75
76	Val Glu Gln Lys His Ile Gln Lys Glu Asp Val Pro Ser Glu Arg	90
91	Tyr Leu Gly Tyr Leu Glu Gln Leu Leu Arg Leu Lys Lys Tyr Lys	105
106	Val Pro Gln Leu Glu Ile Val Pro Asn Ser Ala Glu Glu Arg Leu	120
121	His Ser Met Lys Glu Gly Ile His Ala Gln Gln Lys Glu Pro Met	135
136	Ile Gly Val Asn Gln Glu Leu Ala Tyr Phe Tyr Pro Glu Leu Phe	150
151	Arg Gln Phe Tyr Gln Leu Asp Ala Tyr Pro Ser Gly Ala Trp Tyr	165
166	Tyr Val Pro Leu Gly Thr Gln Tyr Thr Asp Ala Pro Ser Phe Ser	180
181	Asp Ile Pro Asn Pro Ile Gly Ser Glu Asn Ser Glu Lys Thr Thr	195
196	Met Pro Leu Trp	

Fig. 61 Séquence en acides aminés de la caséine α-S1 (Bouquelet, 2008).

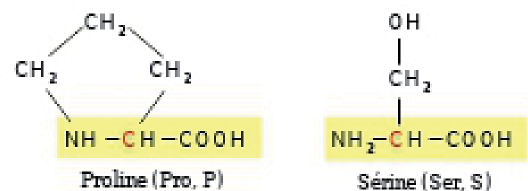


Fig. 62 Résidus de Proline et de Sérine, en jaune la chaîne principale commune à tous les acides aminés. (Martin, 2005)

1	Lys Asn Thr Met Glu His Val Ser Ser Ser Glu Glu Ser Ile Ile	15
16	Ser Gln Glu Thr Tyr Lys Gln Glu Lys Asn Met Ala Ile Asn Pro	30
31	Ser Lys Glu Asn Leu Cys Ser Thr Phe Cys Lys Glu Val Val Arg	45
46	Asn Ala Asn Glu Glu Glu Tyr Ser Ile Gly Ser Ser Ser Glu Glu	60
61	Ser Ala Glu Val Ala Thr Glu Glu Val Lys Ile Thr Val Asp Asp	75
76	Lys His Tyr Gln Lys Ala Leu Asn Glu Ile Asn Gln Phe Tyr Gln	90
91	Lys Phe Pro Gln Tyr Leu Gln Tyr Leu Tyr Gln Gly Pro Ile Val	105
106	Leu Asn Pro Trp Asp Gln Val Lys Arg Asn Ala Val Pro Ile Thr	120
121	Pro Thr Leu Asn Arg Glu Gln Leu Ser Thr Ser Glu Glu Asn Ser	135
136	Lys Lys Thr Val Asp Met Glu Ser Thr Glu Val Phe Thr Lys Lys	150
151	Thr Lys Leu Thr Glu Glu Glu Lys Asn Arg Leu Asn Phe Leu Lys	165
166	Lys Ile Ser Gln Arg Tyr Gln Lys Phe Ala Leu Pro Gln Tyr Leu	180
181	Lys Thr Val Tyr Gln His Gln Lys Ala Met Lys Pro Trp Ile Gln	195
196	Pro Lys Thr Lys Val Ile Pro Tyr Val Arg Tyr Leu	

Fig. 64 Séquence en acides aminés de la caséine α-S2 (Bouquelet, 2008).

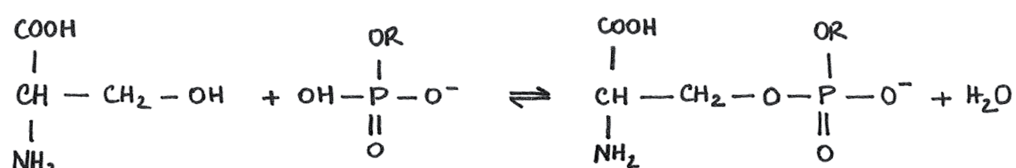


Fig. 63 Formule formation ester groupe phosphate RHPO4- + Serine

1 Arg Glu Leu Glu Glu Leu Asn Val Pro Gly Glu Ile Val Glu Ser 15
16 Leu Ser Ser Ser Glu Glu Ser Ile Thr Arg Ile Asn Lys Lys Ile 30
31 Glu Lys Phe Gln Ser Glu Glu Gln Gln Gln Thr Glu Asp Glu Leu 45
46 Gln Asp Lys Ile His Pro Phe Ala Gln Thr Gln Ser Leu Val Tyr 60
61 Pro Phe Pro Gly Pro Ile Pro Asn Ser Leu Pro Gln Asn Ile Pro 75
76 Pro Leu Thr Gln Thr Pro Val Val Val Pro Pro Phe Leu Gln Pro 90
91 Glu Val Met Gly Val Ser Lys Val Lys Glu Ala Met Ala Pro Lys 105
106 His Lys Glu Met Pro Phe Pro Lys Tyr Pro Val Glu Pro Phe Thr 120
121 Glu Ser Gln Ser Leu Thr Leu Thr Asp Val Glu Asn Leu His Leu 135
136 Pro Leu Pro Leu Leu Gln Ser Trp Met His Gln Pro His Gln Pro 150
151 Leu Pro Pro Thr Val Met Phe Pro Pro Gln Ser Val Leu Ser Leu 165
166 Ser Gln Ser Lys Val Leu Pro Val Pro Gln Lys Ala Val Pro Tyr 180
181 Pro Gln Arg Asp Met Pro Ile Gln Ala Phe Leu Leu Tyr Gln Glu 195
196 Pro Val Leu Gly Pro Val Arg Gly Pro Phe Pro Ile Ile Val

Fig. 65 Séquence en acides aminés de la caséine β (Bouquelet, 2008).

1 Gln Glu Gln Asn Gln Glu Gln Pro Ile Arg Cys Glu Lys Asp Glu 15
16 Arg Phe Phe Ser Asp Lys Ile Ala Lys Tyr Ile Pro Ile Gln Tyr 30
31 Val Leu Ser Arg Tyr Pro Ser Tyr Gly Leu Asn Tyr Tyr Gln Gln 45
46 Lys Pro Val Ala Leu Ile Asn Asn Gln Phe Leu Pro Tyr Pro Tyr 60
61 Tyr Ala Lys Pro Ala Ala Val Arg Ser Pro Ala Gln Ile Leu Gln 75
76 Trp Gln Val Leu Ser Asn Thr Val Pro Ala Lys Ser Cys Gln Ala 90
91 Gln Pro Thr Thr Met Ala Arg His Pro His Pro His Leu Ser Phe 105
106 Met Ala Ile Pro Pro Lys Lys Asn Gln Asp Lys Thr Glu Ile Pro 120
121 Thr Ile Asn Thr Ile Ala Ser Gly Glu Pro Thr Ser Thr Pro Thr 135
136 Thr Glu Ala Val Glu Ser Thr Val Ala Thr Leu Glu Asp Ser Pro 150
151 Glu Val Ile Glu Ser Pro Pro Glu Ile Asn Thr Val Gln Val Thr 165
166 Ser Thr Ala Val

Fig. 66 Séquence en acides aminés de la caséine κ (Bouquelet, 2008).

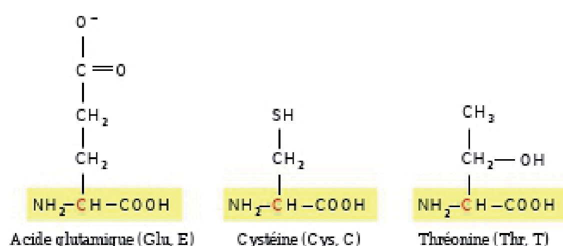


Fig. 67 Résidus d'acide glutamique, de Cystéine et de Thréonine. (Martin, 2005)

La caséine α_{S2} représente environ 15% des caséines. Elle est constituée de 207 résidus définissant plusieurs zones (Fig. 64):

- entre les acides aminés 1 et 88, la séquence N-terminale est hydrophile. Les résidus de phospho-sérine (Ser) ainsi que d'acide glutamique (Glu) contribuent, par leur charge négative, au caractère hydrophile de cette portion de séquence. Il en est de même pour la séquence comprise entre les acides aminés 121 et 165.
- les autres parties de la chaîne peptidique, le centre entre les acides aminés 89 et 120, et la partie C-terminale de 166 à 207, sont des régions hydrophobes marquées par la présence de résidus de proline (Pro).

La caséine α_{S2} est la plus hydrophile et la plus chargée des molécules de caséine. Néanmoins, sa structure est proche de celle de la caséine α_{S1}. Certaines fois, les deux molécules ne sont pas distinguées, mais regroupées sous le terme de caséine α.

La caséine β représente plus du tiers des caséines. Elle est constituée de 209 acides aminés et possède une extrémité, la N-terminale, hydrophile (jusqu'au résidu 56) (Fig. 65). Tout le reste de la chaîne peptidique est hydrophobe. Il s'agit de la caséine la plus hydrophobe de toutes.

La caséine κ, autour de 10% de la totalité des caséines, a une chaîne peptidique plus petite que les autres caséines. Elle compte 169 résidus (Fig. 66). Cette protéine est quasiment hydrophobe sur toute sa longueur. Le dernier tiers de la chaîne, côté C-terminale, présente un caractère hydrophile, marqué par la présence d'un résidu de sérine (Ser) (Fig. 67) et de six résidus de thréonine (Thr), résidus polaires (groupement OH). La caséine κ comporte deux résidus de cystéine (Cys) susceptible de former des ponts disulfures, réduisant la souplesse de la chaîne peptidique.

D'après McMahon et Oommen (2008), à cause de la relative souplesse de leur conformation 3-D (structure tertiaire) les caséines ont la capacité de réagir très rapidement aux changements de leur milieu. La flexibilité de leur conformation leur permet d'interagir entre elles et avec de nombreuses molécules, notamment le phosphate de calcium.

Ces protéines se regroupent en micelle. Les proportions des caséines α_{S1}, α_{S2}, β et κ sont respectivement de 3 : 1 : 3 : 1 (Bouchoux et al., 2009) et peuvent aller jusqu'à 4 : 1 : 4 : 1 en masse suivant le type de lait (Qi, 2007).

Selon **Walstra (1999)** ces particules de taille colloïdale sont apparentées à des sphères assez régulières, d'une dizaine de nanomètres de diamètre, qui présentent une surface dite *hairy layer* (= « couche chevelue ») à cause de la présence de l'extrémité hydrophile des caséines κ qui n'est pas liée à la micelle, mais libre dans le solvant. De nombreuses recherches ont été menées depuis plusieurs décennies pour déterminer l'organisation interne de ces micelles. Même si, cette structure fait encore débat, tous s'accordent sur le rôle du phosphate de calcium.

Les micelles de caséine ont pour principale fonction biologique d'assurer le transport du phosphate de calcium, nutriment essentiel pour le développement des os et des dents des nouveaux nés (**Horne et al., 2008**). Les micelles de caséine, en capturant ces nutriments, permettent au lait d'être un milieu supersaturé en phosphate de calcium et évite la calcification pathologique des glandes mammères (**Horne, 2002**). Elles libèrent ensuite le phosphate de calcium au contact des sucs gastriques lors de la digestion.

<u>Rôle du phosphate de calcium</u>

D'après **Gaucheron (2005)**, un peu plus de la moitié des ions calcium, phosphate inorganique et magnésium contenus dans le lait sont en solution. L'autre partie de ces ions est contenue dans les micelles où ces ions viennent se lier aux particules de caséine.

Toutes les molécules de caséine ont des résidus de sérine phospholysée regroupés en *clusters* (« grappe ») dans leur séquence d'acides aminés, excepté pour la caséine κ qui ne présente qu'un seul de ces résidus. Le groupement OH de la chaîne latérale peut être estérifié en présence d'un groupement phosphate. Chargé négativement, le groupe phosphate des résidus de sérine phospholysée constitue le principal site d'absorption des cations dans la caséine. La capacité des caséines de se lier avec des cations décroît dans l'ordre suivant : α_{S2}>α_{S1}>β>κ ; ce qui correspond au nombre de résidus de sérine phospholysée. Ce sont, en autres, ces résidus qui confèrent à cette partie de la chaîne de caséine son caractère hydrophile.

Le calcium micellaire a un rôle essentiel dans la structure et la stabilité des micelles de caséine. En effet, en même tant qu'il neutralise, grâce à sa charge positive, les résidus de sérine phosphorylée, il établit des liaisons entre les sites portant une charge négative. C'est ainsi qu'il relie les chaînes peptidiques entre elles. Dans une micelle type, on considère qu'il y a environ une centaine de chaînes peptidiques de caséine reliées entre elles grâce un peu plus de trois milliers de microgranules de phosphate de calcium amorphe.

Bien que les avis concernant la structure interne des micelles de caséine divergent, tout le monde s'accorde sur le fait que le calcium de phosphate fait partie intégrante de cette supramolécule.

<u>Trois modèles de structure de la micelle de caséine</u>

Les particules colloïdales de caséine ont été appelées micelles avant de comprendre que leur structure n'est pas celle d'une micelle classique (**McMahon et Oommen, 2008**). Depuis plus d'un demi siècle qu'elles font l'objet de recherche, plusieurs modèles de leur structure interne ont été proposés.

Les trois principaux modèles sont (**Horne, 2008**):
- le modèle de sous-micelle
- le modèle de *nanocluster* de Holt (**Holt et al., 2003 ; de Kruif et al., 2012**)
- le modèle dit *"dual-binding"* de Horne (**Horne, 1998**)

Le modèle de sous-micelle

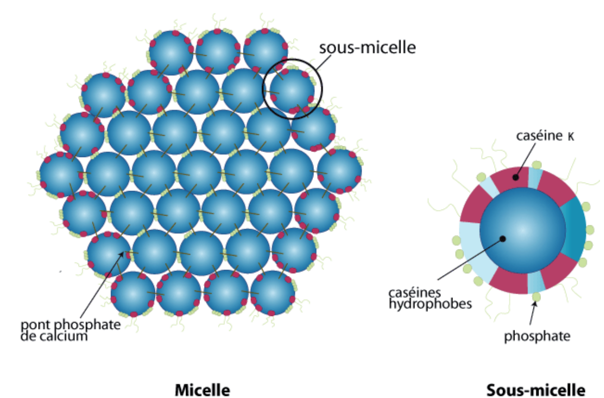


Fig. 68 Représentation du modèle de sous-micelle (Bouquelet, 2008).

Le premier modèle décrit les micelles de caséine construites à partir d'unités sphériques de 14 nm de diamètre, dont la composition varie (plus ou moins de caséine α, β et κ) *(***Walstra, 1999***)*. Des ponts de phosphate de calcium relient les sous-micelles entre elles. Ces dernières s'agrègent jusqu'à fermer une micelle par une couche de sphères très riche en caséine κ. Par conséquent, des chaînes hydrophiles C-terminale de caséine κ hérissées en brosse vers l'extérieur depuis la surface de particule de caséines empêchent les micelles de s'agréger entre elles par répulsion stérique et électrostatique. La caséine κ stabilise depuis sa surface la micelle de caséine (**Fig. 68**).

McMahon et Oommen (2008) remettent en cause ce modèle. Des recherches basées notamment sur des techniques d'observation, postérieures à l'établissement de ce modèle, n'ont pas réussi à détecter cette sous-structure. Ces mêmes travaux (McMahon and McManus, 1998; Holt et al., 2003; Dalgleish et al., 2004) sont arrivés à la conclusion que la structure interne des micelles de caséine se présente plutôt sous la forme d'un réseau homogène de chaînes peptidiques contenant des microagrégats de phosphate de calcium.

Nanoclusters model

Holt et al. (2003) proposent un autre modèle de structure interne selon lequel une matrice de chaînes de caséines, relativement uniforme, contient de manière désordonnée des clusters d'ions phosphate de calcium.

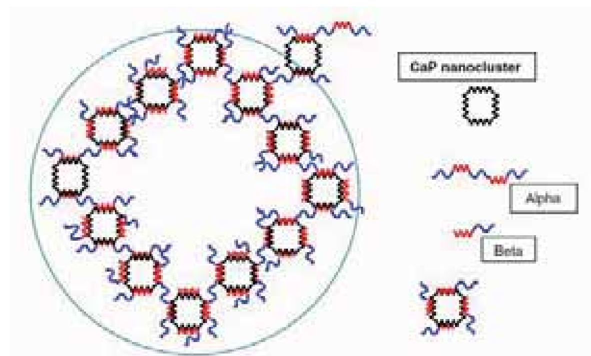


Fig. 69 Modèle nanoclusters : modèle de Holt. Les parties hydrophiles sont ici représentées en rouge les parties hydrophobes en bleu ; Les nanoclusters de phosphate de calcium en noir.

Horne (2002) représente le modèle de nanocluster de Holt sur la Fig. 69. Les caséines α_{S1} et α_{S2} sont bifonctionnelles : chaque chaîne peptidique contient deux parties hydrophiles, qui peuvent fixer des cations. Les clusters de phosphate de calcium ont, selon l'illustration, quatre zones de fixation. Les caséines α peuvent ainsi relier, tel des ponts, deux nanoclusters différents de phosphate de calcium et former ainsi une chaîne de caséines et de phosphate de calcium. Les caséines β et κ ne présentent qu'un seul domaine hydrophile assez court. Elles ferment donc cette chaîne, étape symbolisée par le cercle noir. Uniquement en haut à droit du cercle, la chaîne peut continuer de se développer.

En résumé, chaque nanocluster de phosphate de calcium est lié au suivant par les régions hydrophiles des caséines. La longue chaîne, ainsi formée, est entourée des régions hydrophobes libres des molécules de caséines reliées entre elles.

Dual binding model

Ce modèle part du postulat que ***les molécules de caséine s'assemblent en micelle par le biais de deux interactions : entre les parties hydrophiles et les clusters de phosphate de calcium d'une part et entre les parties hydrophobes des chaînes de caséine*** (Fig. 70).

Horne (1998) suggère que l'étape de regroupement des protéines en micelle de caséine dépend d'une part d'interactions hydrophobes attractives et d'autre part de forces de répulsion de nature électrostatique. Ce modèle de "double mode d'association" vient compléter voire, parfois, contredire les modèles précédents en s'appuyant sur plusieurs observations.
Tout d'abord, le calcium de phosphate micellaire n'est pas seulement un lien entre les différentes chaînes de caséine, mais c'est aussi, parce qu'il est chargé positivement, un agent neutralisant des clusters de phosphosérine. En effet, la charge de la protéine empêche l'agrégation de chaînes de caséines entre elle. Lorsqu'elle est réduite, par l'action des phosphates de calcium, et du fait de l'orientation des molécules, les interactions attractives entre les différentes régions hydrophobes des caséines peuvent dominer les autres interactions.

Ensuite, Horne (1998) remarque que selon le travail de Dalgleish et Law (1989), l'intégrité des micelles est conservée lors de la dissolution du phosphate de calcium par acidification.
Cette observation montre la présence d'une autre interaction d'association. Les charges négatives de la sérine phospholysée sont immédiatement neutralisées par l'acide lors de la dissolution de calcium de phosphate. La répulsion électrostatique devient inférieure par rapport à l'attraction des interactions hydrophobes.

Enfin, les interactions hydrophobes sont nécessairement impliquées dans la liaison de la caséine κ à la micelle (Fig. 71). Le seul résidu de phosphosérine de ce type de caséine se situe la couche externe de la micelle, *hairy layer*. Ce résidu n'est donc pas relié aux autres protéines de la micelle par un phosphate de calcium. Horne (2002) conclut que la caséine κ est reliée par une forte interaction hydrophobe de sa région N-terminale, au reste de la micelle.

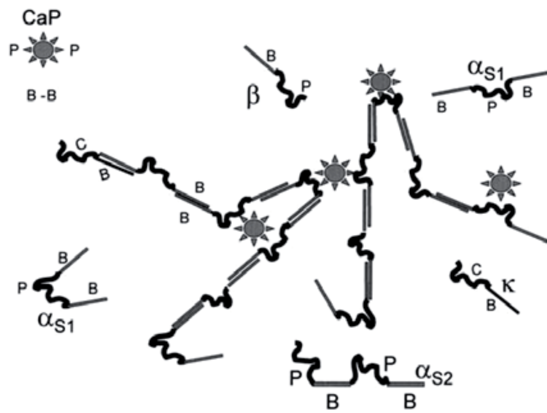


Fig. 70 Représentation schématique du modèle d'assemblage d'une micelle de caséine selon le modèle de Horne. Les caséines α_{S1}; α_{S2} ; β ; κ sont représentées : la lettre B indique une région hydrophobe (trait gris droit), la lettre P indique une région hydrophile avec un résidu de sérine phosphorylée (courbe noire). Les régions hydrophobes peuvent se lier entre elles deux à deux pour former des chaînes de caséines. Par ailleurs, les régions hydrophiles se lient par l'intermédiaire d'un groupe de phosphate de calcium (étoiles) reliant différentes chaînes entre elles pour former la micelle. Les régions hydrophiles de la caséine κ notées C terminent les chaînes de caséine, d'après Horne (2003).

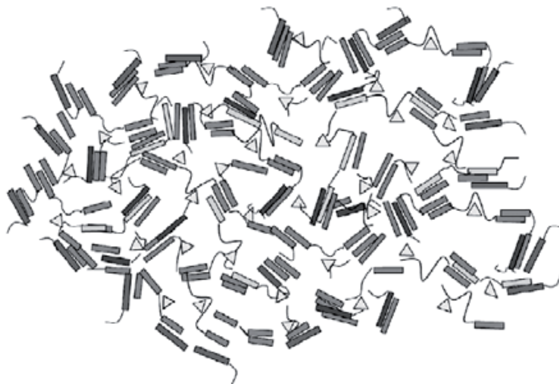


Fig. 71 Représentations du modèle dual bonding de Horne, d'après Qi (2007).

Cette hypothèse, omise par le modèle de nanocluster précédent, semble satisfaisante vu l'orientation de la molécule avec l'extrémité N-terminale ancrée à la surface de la micelle et l'extrémité C-terminale qui s'en écarte, faisant d'une micelle une sorte de « boule chevelue plus ou moins sphérique ». **Horne (1998)** explique que cette caséine, parce qu'elle ne contient qu'un seul résidu de sérine phospholysée (à la différences des autres caséines qui en contiennent plusieurs) et une seule région hydrophobe, termine automatiquement une chaîne du réseau micellaire de caséine.

Marchin et al. (2007) concluent de leur étude de diffusion de rayons X que les micelles de caséine sont le plus probablement constituées d'un réseau complexe de protéines et que les seules sous-structures existantes sont les nanoagrégats de phosphate de calcium. Cette étude semble valider les postulats du modèle de **Horne (1998)**.

La formation tout comme la stabilité de la micelle sont, donc, gouvernées par un équilibre entre les forces électrostatiques et les interactions hydrophobes.

Propriétés de surface

Les micelles de caséines forment des boules plus ou moins sphériques dans leur environnement naturel, dont le diamètre est de l'ordre de 200 à 300 nm (**Fig. 72**).

La surface de la micelle n'est pas lisse : elle est composée de caséine κ en forme de brosse tournée vers l'extérieur (**Creamer et al., 1998**). Cette protéine a une extrémité hydrophobe fixée à la micelle. L'autre extrémité, hydrophile, est libre. Elle peut porter plusieurs charges négatives (**Bouchoux et al., 2009**).

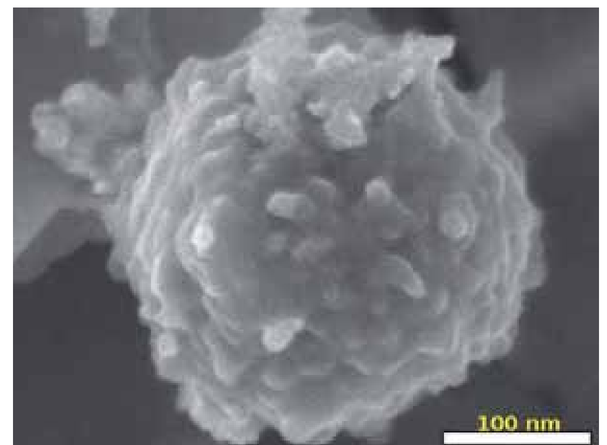


Fig. 72 Cliché MEB d'une micelle de caséine. D'après Dalgleish et al. (2004).

Les molécules de caséine κ, dont l'extrémité hydrophile flotte vers la solution, ne recouvrent pas toute la surface de la micelle. En dehors des zones hydrophiles constituées par résidus de sérine phosphorylée, les chaînes de caséine sont hydrophobes. Il en est de même pour la surface : la répartition des résidus hydrophobes et hydrophiles confère à la micelle de caséine un caractère amphiphile défini qui, selon **Horne et al. (2008)**, est à l'origine de leur capacité à agir comme stabilisant des émulsions de corps gras dans l'eau.

En outre, la surface de la micelle est poreuse et permet à des petites molécules d'accéder à l'intérieur de la structure. Certaines molécules du solvant (certains ions par exemple) peuvent interagir avec la surface des micelles de caséine mais aussi avec la structure interne de la micelle (**Dalgleish et al., 2004**).

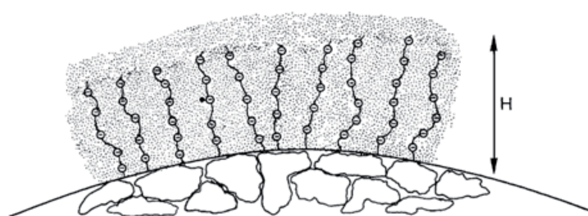


Fig. 73 Schéma de la surface en forme de brosse d'une micelle de caséine en présence d'électrolyte. Les petits points représentent les anions et cations en solution. D'après De Kruif (1999).

La partie extérieure, « la brosse » (**Fig. 73**), de la caséine κ est à l'origine de la stabilisation stérique de la micelle (**Tuinier et De Kruif, 2002**). L'effondrement de cette structure entraîne un changement direct sur la dispersion des micelles de caséine en solution.

Pour bien comprendre le rôle de la brosse polyélectrolyte qui constitue la surface des micelles de caséine, **De Kruif et Zhulina (1996)** étudient l'action d'une enzyme qui coupe la caséine κ entre les résidus 105 et 106, séparant le dernier tiers hydrophile du reste de la molécule. Cette enzyme, issue du quatrième estomac du veau, la caillette, constitue le principe actif de la présure, indispensable dans la préparation des fromages. **De Kruif et Zhulina (1996)** concluent de leur étude que le phénomène de floculation et la gélification qui s'ensuit des micelles de caséine a lieu lorsque 80-90% du total des « poils de la brosse » sont coupés. Très peu de molécules de caséine en surface des micelles sont nécessaires à la stabilité de la dispersion dans l'environnement naturel du lait. En revanche, tout changement du milieu modifiant la structure de la brosse polyélectrolyte en surface des micelles déstabilise fortement le lait.

L'absence ou la forte diminution de répulsion électrostérique entraîne la floculation des micelles de caséine : les forces de Van der Waals sont alors prépondérantes.

Effet du pH

Lors de la fabrication du fromage, un composé acide est utilisé pour faire cailler le lait. Il s'agit, donc, de diminuer le pH pour coaguler la caséine. Selon **Jaubert et al. (1999)** les micelles de caséines présentent le même comportement qu'elles soient d'origine caprine ou bovine malgré les différences dans la composition du lait. La colle de caséine transparente est préparée en ajoutant de l'ammoniaque dans du fromage blanc. L'augmentation du pH modifie la caséine : elle change de couleur et la substance devient plus liquide.
Ces deux exemples simples montrent qu'une augmentation ou une diminution du pH naturel du lait déstabilise la caséine, des changements ont lieu à l'échelle des colloïdes (consistance et couleur) (**Fox et Brodkorb, 2008**).

Les différentes molécules de caséine portent une certaine charge de surface qui varie en fonction du pH. En effet, certains résidus polaires sont susceptibles de porter une charge négative. Lorsque le pH augmente, les hydroxyles introduits interagissent avec les groupements OH ou carboxyles des protéines. La perte d'un proton qui s'associe avec les hydroxyles du milieu, entraîne l'apparition d'une charge négative à la surface de la chaîne peptidique.

- ***Dans une gamme de pH naturels pour le lait***, la plupart des protéines ont une charge nette négative causant une répulsion électrostatique entre les micelles de caséine ainsi qu'une force d'hydratation répulsive à plus courte distance entre les molécules de caséine stabilisant les micelles en équilibrant les forces attractives dues aux régions hydrophobes (**Phadungath, 2005**).

- ***Lorsque le milieu s'acidifie légèrement,*** les interactions hydrophobes dominent les forces répulsives, car la surface des protéines est très peu chargée négativement. En effet, la charge de surface diminue avec le pH. Les chaînes de caséine, à l'intérieur de la micelle, sont fortement attirées entre elles. Selon **Qi (2007)** c'est à pH 5,5 que les micelles de caséines ont la structure la plus compacte.
D'autre part, la concentration micellaire de calcium diminue avec l'acidification du lait dans les mêmes proportions que la concentration micellaire de phosphate inorganique (**Silva et al., 2013**).
En parallèle de cette déminéralisation, une dissociation partielle des micelles de caséines est

observée. De plus petites micelles d'environ 35 nm se forment, faisant baisser la moyenne des diamètres des micelles avec l'acidification (Tab. 6).

pH	6.7	6.4	6.1	5.8	5.5
Taille moyenne des micelles (en nm, ± 5 nm)	189	185	183	176	154

Tab. 6 Taille moyenne des micelles de caséine en fonction de l'acidification du milieu. D'après Silva et al. (2013).

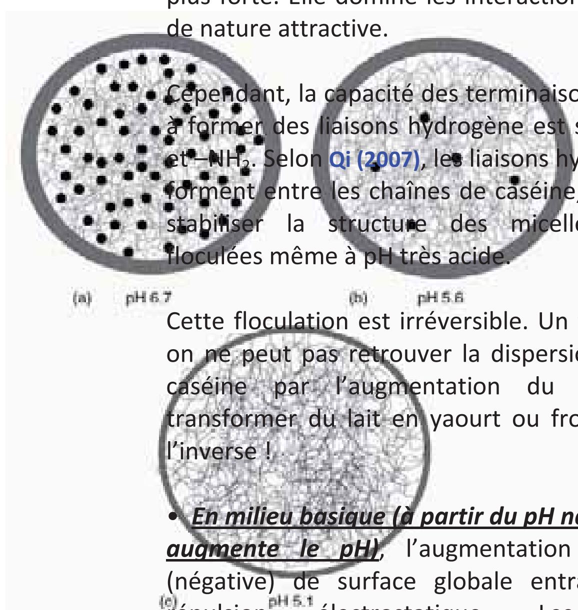


Fig. 74 Schéma illustrant les variations structurelles de la micelle de caséine en fonction du pH. Les chaînes gris clair représentant les molécules de caséine qui lorsqu'elles se croisent se lient grâce aux interactions hydrophobes. Les points noirs représentent les clusters de phosphate de calcium qui se solubilisent dans le lactosérum à mesure que le pH diminue. Le cercle extérieur indique la distance de répulsion stérique. D'après Horne (2008).

L'acidification du milieu entraîne une solubilisation des clusters de phosphate de calcium (Fig. 74) ce qui tend à dissocier les micelles de caséine. La diminution de la charge nette des micelles implique une diminution de la répulsion électrostérique lorsque le pH se rapproche du PIE (Horne, 2008).

• Le ***point isoélectrique*** des micelles de caséine est autour de 4,6 - 4,8. (Qi, 2007 ; De Kruif et Zhulina, 1996 ; Anema et al., 2004). A ce pH, on considère que la charge nette de la micelle de caséine est nulle. Aucune force de répulsion (force d'origine électrostatique ou électrostérique) ne s'exerce entre les micelles de caséines. La structure de surface de brosse polyélectrolyte s'effondre : les micelles floculent. La suspension est déstabilisée.
Parallèlement, la solubilité des groupes de phosphate de calcium augmente. Le lait coagule dans un intervalle autour de pH 4,8, compris entre pH 3 et pH 5, suivant la température et les traitements thermiques qu'il a subi.

• ***En dessous de pH 4,8, en milieu très acide***, certains acides aminés sont protonés (arginine – Arg, histidine – His, lysine – Lys) et ce, de plus en plus lorsque le pH diminue. Ces résidus apportent des charges positives à la surface de la chaîne peptidique. La charge nette, positive, des protéines augmente au fur à mesure que le pH diminue. L'interaction électrostatique, répulsive, qui agit entre les chaînes est de plus en plus forte. Elle domine les interactions hydrophobes, de nature attractive.

Cependant, la capacité des terminaisons $–H^+$ et $–NH_3^+$ à former des liaisons hydrogène est supérieure à –H et $–NH_2$. Selon Qi (2007), les liaisons hydrogènes qui se forment entre les chaînes de caséine, permettent de stabiliser la structure des micelles de caséine floculées même à pH très acide.

Cette floculation est irréversible. Un fois le lait caillé on ne peut pas retrouver la dispersion initiale de la caséine par l'augmentation du pH. On peut transformer du lait en yaourt ou fromage mais pas l'inverse !

• ***En milieu basique (à partir du pH naturel du lait on augmente le pH)***, l'augmentation de la charge (négative) de surface globale entraîne une forte répulsion électrostatique. Les interactions hydrophobes, ainsi que les liaisons avec le calcium micellaire sont alors dominées par la force de répulsion qui s'exerce en les chaînes de caséine, ce qui conduit de manière irréversible à l'éclatement des micelles de caséine. Les chaînes peptidiques chargées négativement se repoussent et restent dispersées.

C'est ce qui se passe lors de la préparation de la colle de caséine. L'ajout d'ammoniaque augmente très fortement le pH du fromage blanc (lait coagulé ayant subi un traitement acide). Les micelles de caséine se dissocient.

Horne (1998) remarque que le lait, à des pH supérieurs à 8, devient de plus en plus transparent. Les micelles de tailles colloïdales, de l'ordre de quelques dixièmes de micromètre (ordre de grandeur de longueur d'onde de la lumière visible), diffusent la lumière donnant au lait, sa couleur blanche caractéristique. Avec l'augmentation du pH, les micelles de caséines grandissent jusqu'à se dissocier. Grâce à des essais de turbidité, Qi (2007) montre que les micelles de caséine perdent leur stabilité aux alentours de pH 10.
Parallèlement, Madadlou et al. (2009) montre une chute de turbidité lorsque le pH passe de 6,5 à 8. Du fait de l'augmentation de la charge négative, la force de répulsion au sein de la micelle augmente, les chaînes de caséines se repoussent de plus en plus. Le diamètre de la micelle augmente jusqu'à son éclatement où les interactions attractives deviennent alors trop faibles avec la distance.

La colle de caséine, fabriquée à partir de fromage blanc et d'ammoniaque, est donc constituée d'une dispersion de consistance gélatineuse de molécules libres de caséines très chargées négativement dans une solution basique. Ce sont donc des polymères chargés négativement et de petite taille.

Effet de la force ionique

Dans le lait, les ions contenus dans les micelles de caséine sont en équilibre avec les ions en solution. Selon **Horne (1998)**, de manière générale, l'augmentation de la force ionique entraîne une diminution des valeurs de pK des groupes acides et ainsi l'augmentation de la charge des protéines, ce qui vient perturber la stabilité micellaire. Il formule également l'hypothèse que l'augmentation de la force ionique peut influencer l'équilibre du phosphate de calcium (micellaire et en solution).
On peut dire, d'ores et déjà, que la force ionique à une influence probable sur la stabilité micellaire, mais selon les ions en question, le comportement des micelles peut varier.

Le sel

D'après **Gaucheron (2005)**, l'ajout de NaCl dans le lait entraîne une légère baisse du pH et augmente la concentration de Ca^{2+} en solution (non micellaire). Ces changements correspondraient à des échanges de cations divalents ou protons directement rattachés aux résidus de phosphosérine des molécules de caséine par des cations Na^{+}. Il note également que l'hydratation des micelles de caséine est accrue bien que leur charge et leur taille soient constantes.

Les cations multivalents

Une étude menée sur l'addition de cations multivalents (**Philippe et al., 2005**) montre que suivant la concentration, une partie des cations s'associent aux micelles de caséine, tandis qu'une autre partie reste en solution ou précipite. Cette étude suggère également que l'association des cations multivalents avec les micelles n'est pas directe mais se réalise par le biais du phosphate inorganique présent en solution, avec l'ordre d'association suivant : Fe^{3+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+}. Il s'agit de la formation de nouveaux sels.
En absence d'ajout de cations, toute la caséine de la suspension n'est pas totalement contenue dans les micelles. Il existe des molécules de caséine libres, dans la phase aqueuse, qui représentent environ 5% de la totalité de la caséine.

L'ajout de cations multivalents réduit cette proportion de molécules de caséine libres. Selon **Philippe et al. (2005)**, il est très probable que celles-ci soient impliquées dans l'association des cations avec les micelles de caséine. Les complexes caséine-cations se formeraient par liaison électrostatique (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}) ou par liaison covalente de coordination (Fe^{3+}, Cu^{2+}) avec les atomes d'oxygène des résidus de phosphosérine, d'aspartate et de glutamate.

L'association de différents sels et molécules libres de caséine avec les micelles en suspension entraîne plusieurs changements dans la structure micellaire. Notamment, l'hydratation des micelles de caséine diminue en présence de tous les cations présents dans cette étude (**Fig. 75**). Néanmoins, cela ne semble entraîner aucune modification de la taille des micelles de caséine qui reste constante autour d'environ 200 nm. **Philippe et al. (2005)** suggèrent une augmentation de la densité micellaire.

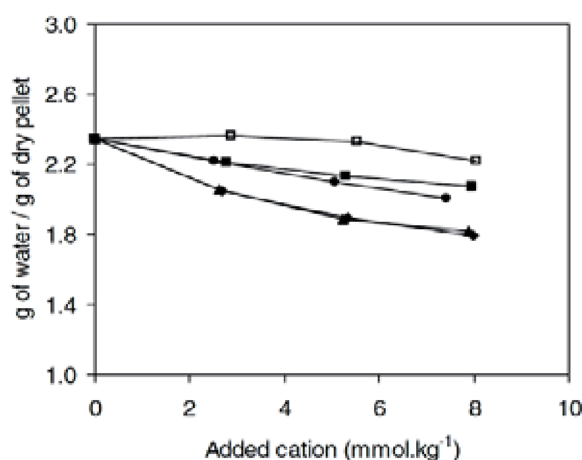


Fig. 75 Courbe représentant l'influence de la quantité de cations ajoutés sur l'hydratation des micelles de caséine : (●) calcium ; (■) magnesium ; (♦) zinc ; (▲) copper ; (□) iron (III). D'après Philippe et al. (2005).

La surface des micelles de caséine, très sensible aux conditions du milieu, subit probablement des changements conformationnels. En effet, l'ajout d'ion cuivrique et d'ion ferrique a eu pour effet de diminuer l'hydrophobicité des micelles.

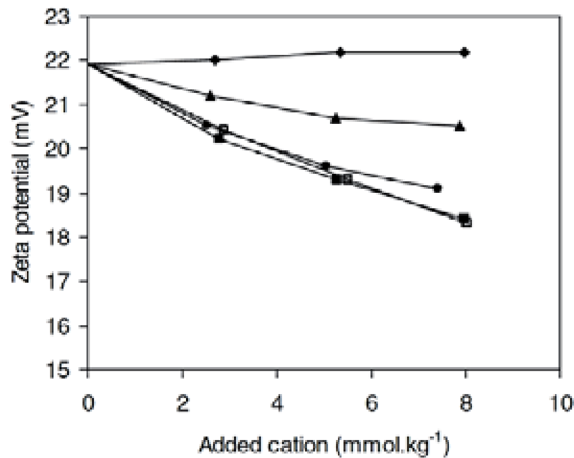


Fig. 76 Courbe représentant la variation du potentiel zêta de la caséine en fonction de la quantité de cations ajoutés : (●)calcium ; (■) magnesium ; (♦) zinc ; (▲) copper ; (□) iron (III). D'après Philippe et al. (2005).

En revanche, une autre étude (Philippe et al., 2003) relève une augmentation de 6,7% de l'hydrophobicité des protéines suite à l'addition de 13,5 $mmol.kg^{-1}$ de chlorure de calcium dans du lait.

Le potentiel zêta des protéines diminue avec l'ajout d'ions magnésium, ferriques, calcium et cuivriques (Fig. 76). Ces diminutions qui dépendent du type d'ion ajouté, indiquent une neutralisation de certaines charges négatives des protéines ou alors une réorganisation des chaînes d'acides aminés chargés à la surface des micelles. Ces changements ont très probablement une influence sur l'épaisseur de la couche stérique de surface. Ces modifications de structure et de charge ont une influence importante sur les interactions entre micelles et ce d'autant plus avec l'augmentation de la température (Philippe et al., 2005).

De Kruif (1999), confirme ces tendances. Selon lui, plus il y a de cations divalents plus la solution est instable. L'ajout de cations divalents ou trivalents aurait donc un effet direct sur la brosse polyélectrolyte qui s'effondre et provoque la floculation des micelles de caséine.

Addition de chélateurs

Les agents chélateurs, comme les citrates, l'EDTA, les oxalates, l'hexamétaphosphate (HMP) de potassium, etc., ont des affinités fortes avec les cations et sont capables de les déplacer (Gaucheron, 2005). L'ajout de ces molécules dans du lait provoque une migration du calcium et du phosphate inorganique micellaire vers la fraction diffusible. Les effets sur la structure des micelles de caséine dépendent de la concentration en chélateur (Silva et al., 2013) et de sa capacité à se lier au calcium (De Kort et al., 2011). Dans certains cas (Gaucheron, 2005), les micelles de caséines sont détruites par les modifications du phosphate de calcium micellaire. D'après De Kort et al. (2011), les polyphosphates fortement anioniques (HMP) arrivent à lier le calcium avec les charges positives de certains acides aminés des caséines. Ils ont donc la capacité de lier les micelles de caséine entre elles, entraînant la gélification du lait.

En résumé, tout changement de la force ionique modifie l'équilibre fraction micellaire - fraction diffusible. Quels que soient les ions ajoutés au lait, dans des proportions qui varient selon les molécules, l'augmentation de la force ionique entraîne généralement la déstabilisation de la solution et la formation d'un gel.

Effet de la température

Anema et al. (2004) expliquent l'effet de la température et du pH sur la taille des micelles, leur éventuelle dissociation ou floculation. Plusieurs phénomènes dus à la température ont une influence sur la structure des micelles de caséine : la solubilisation du phosphate de calcium micellaire, la dénaturation des protéines du petit lait (lactosérum) et la dissociation de la caséine κ ou de la caséine β.

Le lait contient dans la phase de lactosérum des protéines globulaires comme la β-lactoglobuline ou encore d'autres du type albumine. Pendant un traitement thermique supérieur à 70°C, comme le traitement UHT de conservation du lait (2 secondes à 150°C, puis refroidissement instantané), la plupart de ces protéines solubles sont dénaturées. Elles perdent leur conformation native et peuvent alors interagir avec la caséine du lait. Notamment, si le pH est légèrement acide, les protéines du lactosérum forment des complexes avec les micelles en s'associant avec la caséine κ, entraînant une augmentation de la taille des micelles et de la viscosité (Fig. 77).

Cette association altère la charge initiale des micelles de caséine, le point isoélectrique est déplacé vers un pH moins acide que le lait naturel. Par conséquent, le phénomène de floculation a lieu autour de pH 5,0-5,5. A l'inverse, dans le lait qui ne subit pas de traitement thermique, les protéines du lactosérum ne sont pas dénaturées et ne participent pas au phénomène de gélification, qui a lieu lorsque le PIE initial (pH 4,6) est atteint.

Par ailleurs, une augmentation forte de la température, à pH neutre (7,1), augmente le taux de caséine κ dans la phase de lactosérum. En effet à 20°C, environ 20% de la caséine κ totale se détache

des micelles. Ce taux passe à 70% après un traitement thermique à 90°C et continue d'augmenter avec la température. Cette dissociation importante des micelles de caséine entraîne une baisse de la turbidité (couleur du lait) et une réduction de la taille des micelles, visible également sur la Fig. 77a. Cette dissociation de la caséine est plus faible à des pH légèrement plus acides : à pH 6,7 la dissociation n'a pas quasiment pas lieu.
Il est intéressant de remarquer que lors du traitement thermique à partir de 80°C, la taille des micelles de caséine est directement reliée à la quantité de protéines dénaturées du lactosérum qui se sont associées aux micelles de caséine (Fig. 77c).

Basse température

Selon **Horne (2008)**, la baisse de température rend plus faibles les interactions hydrophobes et tend à déplacer l'équilibre monomère/micelle de la caséine β en solution vers le côté molécule libre pour des températures inférieures à 15°C.

D'après **Anema et al. (2004)**, c'est lorsque la température descend en dessous de 20°C que la caséine β commence à migrer vers la surface de la micelle, puis petit à petit se solubilise. La caséine expose sa région hydrophile chargée négativement vers l'extérieur de la micelle et ainsi vient densifier la couche superficielle « chevelue » de la micelle. La répulsion électrostérique est ainsi renforcée à basse température, pour des pH acides.

Horne (2008) émet l'hypothèse que la caséine pouvant migrer à basse température est celle qui n'est pas liée à la micelle par ces groupes de phosphosérine.

En outre, ce processus est réversible : lorsque la température augmente, la caséine réintègre la micelle.

En résumé, les basses températures rendent les micelles de caséine plus stables. Les traitements haute température rendent possible une floculation pour des pH moins acides.

Les principaux effets sur la micelle de caséine qui découlent des changements du milieu sont illustrés par la Fig. 78.

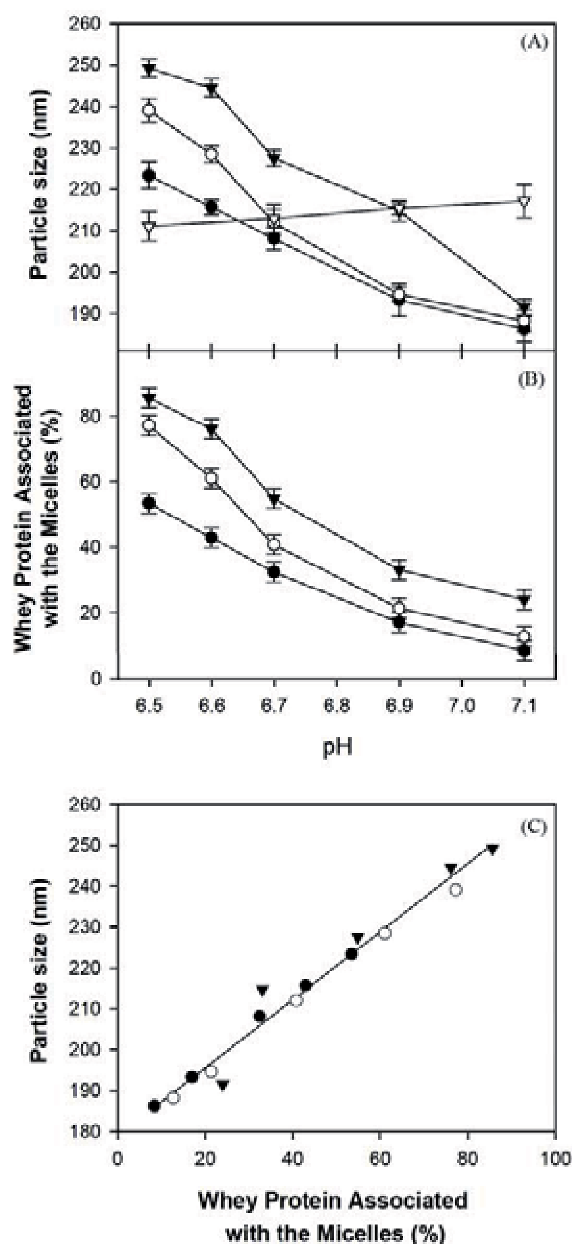


Fig. 77 (a) Effet du pH lors du traitement thermique sur la taille des micelles de caséine. (b) Effet du pH lors du traitement thermique sur la proportion de protéine du lactosérum associée avec les micelles de caséines. (c) Relation entre la taille de particule et la quantité de protéines du lactosérum associées aux micelles de caséine. ▽ : lait sans traitement thermique, ● : lait chauffé à 80°C, ○ : lait chauffé à 90°C, ▼ : lait chauffé à 100°C. D'après Anema et al. (2004).

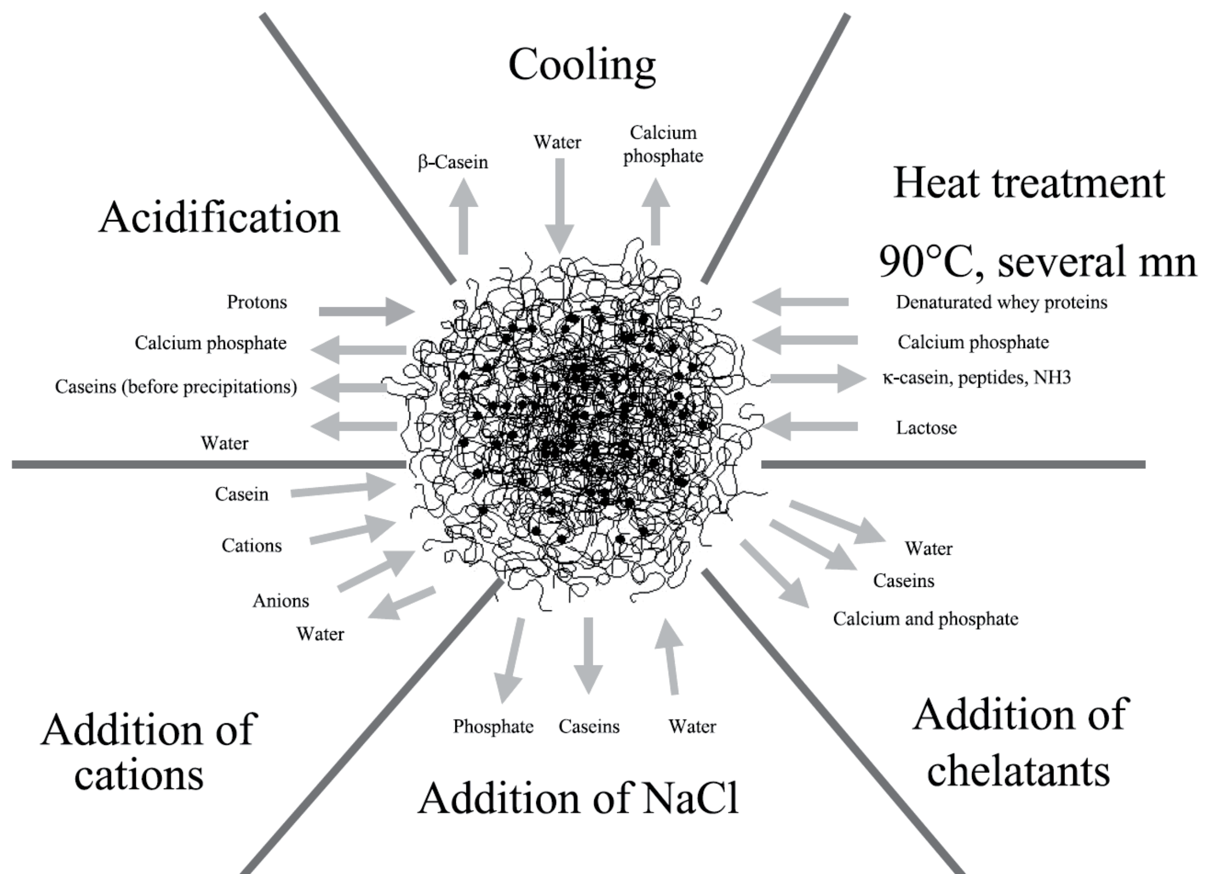


Fig. 78 Modification de l'équilibre dans différentes conditions physico-chimiques (Gaucheron, 2005)

En résumé

La caséine est la principale protéine du lait. Il existe plusieurs types de caséines dont les proportions varient en fonction de l'espèce animale et de la période de lactation. Les molécules de caséine se regroupent en micelle pour former des petites boules de caséine.

Le lait est une dispersion de ces micelles : une force répulsive existe entre les protéines qui les maintient à bonne distance les unes des autres. Cette suspension colloïdale est très stable dans des conditions normales de pH, force ionique et température. Dès que cet équilibre est perturbé, la force répulsive diminue (cas de la fabrication du fromage avec la présure). Les micelles de caséine se rapprochent suffisamment puis coagulent : elle s'agrègent les unes aux autres. Cette transformation est irréversible.

Dans la construction, la colle de caséine est utilisée pour stabiliser des enduits en terre dans la masse ou en badigeon. Bien souvent on utilise la caséine en poudre provenant de la déshydratation du lait ou bien sous forme de fromage blanc ou de lait caillé.

Cette première étape de coagulation du lait permet de concentrer la caséine et de la séparer du lactosérum (petit lait) composé essentiellement d'eau et de sucre (lactose) ainsi que d'autres protéines.

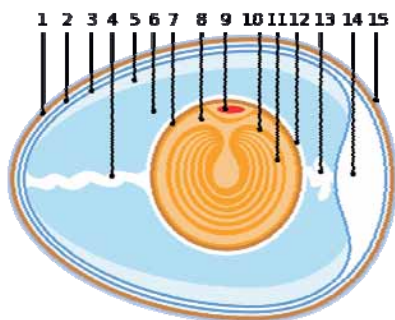
La préparation de la colle de caséine implique la plupart du temps une étape de dissolution des micelles. L'ajout d'ammoniac dans le fromage blanc sépare chacune des molécules de caséine qui constituaient les micelles agrégées.

On obtient un gel mou et transparent, une dispersion de molécules de caséine libres dans un milieu basique. Ces molécules sont toutes petites en comparaison à la taille des micelles de caséine.

Ces molécules sont en partie chargées négativement. Elles conservent sur certains morceaux de leur chaîne leur caractère hydrophobe.

Ce sont donc des molécules amphiphile : capables de lier à la fois l'eau et à la fois l'air ou des composés ou matériaux hydrophobes.

L'albumine du blanc d'oeuf



1. Coquille calcaire
2. Membrane coquillère externe
3. Membrane coquillère interne
4. Chalaze
5. blanc d'œuf (ou albumen) externe (fluide)
6. blanc d'œuf (ou albumen) intermédiaire (visqueux)
7. peau du jaune d'œuf (ou vitellus)
8. jaune d'œuf (ou vitellus) formé
9. Germe
10. jaune d'œuf (ou vitellus) jaune
11. jaune d'œuf (ou vitellus) blanc
12. blanc d'œuf (ou albumen) interne (fluide)
13. Chalaze
14. Chambre à air
15. Cuticule

Fig. 79 Coupe d'un œuf de poule http://fr.wikipedia.org/wiki/%C5%92uf_amniotique

Depuis longtemps l'œuf est utilisé en peinture comme liant, notamment dans les détrempes ou les tempéra (peinture dont le diluant est l'eau, http://www.dotapea.com/oeuf.htm). C'est surtout le jaune d'œuf qui est employé pour ses qualités émulsifiantes : il lie l'eau et l'huile dans un mélange homogène. L'utilisation du blanc d'œuf en peinture est moins bien définie. Au Moyen âge, le blanc d'œuf est incorporé lors du broyage de pigments pour former une pâte plus fluide qui sera travaillée à la plume et non au pinceau. Les plasticiens, aujourd'hui, utilisent le blanc d'œuf en association avec des huiles, plutôt comme un médium pour sa transparence et sa viscosité.

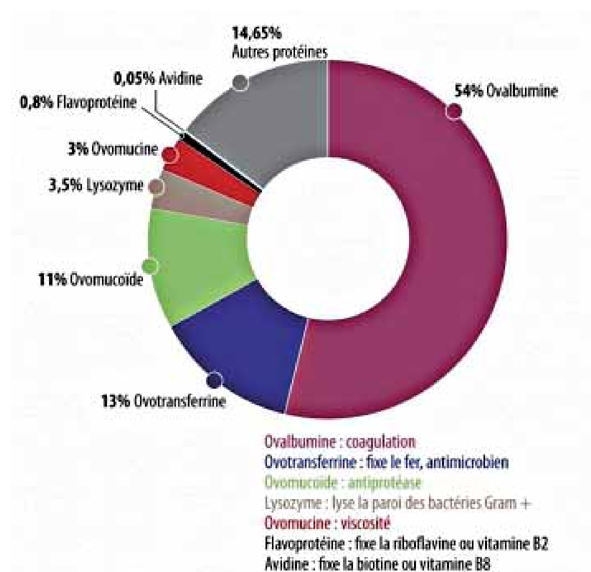


Fig. 80 Proportion des différentes protéines du blanc d'oeuf
http://www.inra.fr/Grand-public/Alimentation-et-sante/Tous-les-dossiers/L-oeuf

L'œuf est composé du vitellus (jaune) et de l'albumen (blanc) (Fig. 79). Le jaune d'œuf constitue la réserve énergétique nécessaire au développement de l'embryon. Sa composition est variée, il contient majoritairement des lipides (acides gras et cholestérol), des protéines et de l'eau.

L'albumen contient 90% d'eau et 10% de protéines. La principale de ces protéines fait partie de la famille des albumines : l'ovalbumine représente entre 54% et 60% de la fraction protéique du blanc d'œuf (Gauthier, 2000). D'autres protéines composent le blanc d'œuf mais dans de moindres proportions que l'albumine (Fig. 80). Dans les recettes traditionnelles de stabilisation, où le blanc est mélangé au mortier frais, on peut supposer que l'albumine va jouer un rôle important en interagissant avec la fraction minérale fine de la terre. En effet, dans l'industrie alimentaire on considère que l'ovalbumine est à l'origine des propriétés fonctionnelles du blanc d'œuf, utilisé comme agent moussant ou gélifiant.

L'albumine est également utilisée pour des traitements de clarification du vin. Ce procédé permet de réduire l'aspect trouble d'un vin ou encore de corriger son amertume ou son astringence. Les protéines introduites (albumines mais aussi gélatines, caséines, etc.) se fixent sur les composés indésirables (bien souvent certains tanins) puis coagulent. Le vin est ensuite filtré.

L'ovalbumine

La principale protéine du blanc d'œuf est formée par l'assemblage de quatre chaînes d'ovalbumine, d'où sa forme globulaire (Fig. 81). Chacune de ces chaînes comporte 385 acides aminés, dont deux cystéines sur six sont engagées dans un pont disulfure. Cette liaison intramoléculaire apporte une certaine stabilité à la molécule.
L'ovalbumine se présente majoritairement sous forme diphosphorylée (A1) (Gauthier, 2000).

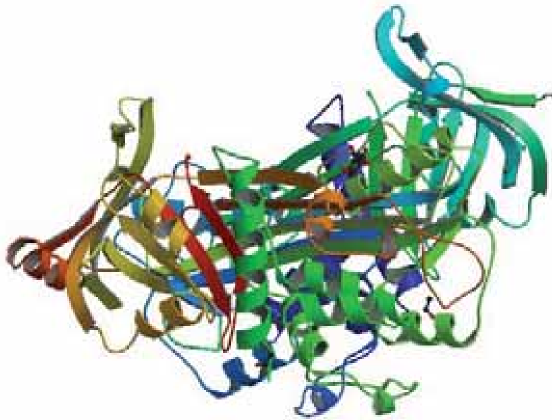


Fig. 81 **Représentation 3D de l'ovalbumine native**
http://www.rcsb.org/pdb/explore/images.do?structureId=1OVA

Les propriétés moussant de l'ovalbumine sont dues à son caractère amphiphile. La chaîne d'acides aminés présente alternativement des zones hydrophobes et des zones hydrophiles. Lorsque cette protéine se rapproche de l'interface air - eau, elle se dénature (perd sa conformation native repliée) et s'étire le long de l'interface en prenant soin d'exposer ces groupes fonctionnels les plus hydrophobes vers l'air et ceux les plus hydrophiles vers la phase aqueuse. Cette nouvelle conformation est plus favorable d'un point de vue entropique. C'est ce qui se passe lorsque l'on monte les blancs en neige !

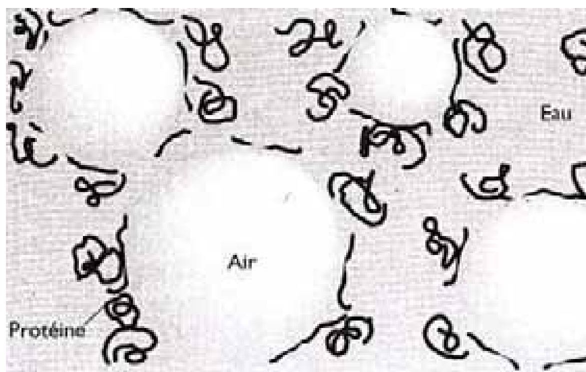


Fig. 82 **Schéma des blancs en neige : les bulles sont entourées de protéines et retenues dans l'eau.** © Hervé This

Avec le fouet on introduit des bulles d'air dans le blanc d'œuf. Ces bulles d'air restent emprisonnées dans le blanc grâce aux protéines qui stabilisent peu à peu la mousse. Plus les blancs sont fouettés, plus de l'air est emprisonné sous forme de très petites bulles (Fig. 82). Les blancs sont d'autant plus fermes que les bulles d'air sont petites.

Effet de la température

La température à un effet bien connu sur cette protéine : à partir de 60°C, l'ovalbumine perd sa structure globulaire, se déploie et s'associe avec d'autres protéines en formant des liaisons irréversibles. Les protéines coagulent en créant un réseau qui emprisonne les molécules d'eau. Le blanc d'œuf perd sa transparence et sa fluidité et devient blanc, opaque et rigide. Cette transformation irréversible du blanc d'œuf n'est pas appropriée au domaine des peintures et des enduits.

Effet du pH

Le point isoélectrique de la molécule d'ovalbumine est situé à pH 4.75 (**Gauthier, 2000 ; Pezennec, 2000**). La molécule est alors neutre. L'adsorption à l'interface air - eau est réalisée via des interactions hydrophobes. Les molécules interagissent entre elles. Les chaînes ont alors une certaine flexibilité, leur surface expose plus de zones hydrophobes (**Hagolle et al., 1998**). C'est dans ces conditions d'acidité que l'ovalbumine présente de meilleures propriétés émulsifiantes.

A partir de son point isoélectrique, et lorsque le pH augmente, la molécule se charge négativement et de manière progressive (**Gauthier, 2000**). Faiblement chargée, pH légèrement supérieur au PIE, les interactions entre protéines sont possibles. Bien au-delà du PIE, la répulsion entre protéines est suffisamment forte pour réduire les interactions intermoléculaires.

Effet de la force ionique

Selon **Pezennec et al. (2000)**, la force ionique a peu d'influence sur les interactions albumine - albumine. Elle ne parvient pas à faire écran à la répulsion électrostatique lorsque les protéines portent une charge négative suffisante. Les propriétés structurelles des protéines dépendent plutôt de la nature de l'ion en présence. En effet, pour la même force ionique, différents ions n'ont pas les mêmes conséquences sur l'adsorption des protéines à l'interface eau - air.

L'adsorption sur une surface ou bien à l'interface air – eau, entraîne une dénaturation de l'ovalbumine. Elle change sa conformation, se déploie. Ceci peut les conduire dans certaines conditions d'acidité du milieu à exposer vers la solution des zones plus hydrophobes. C'est de ce phénomène qu'elle tire sa qualité d'émulsifiant.

Les lipides

Les lipides constituent la matière grasse des être vivants. Alors que la plupart des familles de molécules de base du monde vivant sont définies par leur structure chimique, les lipides sont caractérisés par leur propriété physique : la solubilité (**Bellon, 1994**). Ils ne sont pas ou faiblement solubles dans l'eau. A l'inverse ils ont une solubilité élevée dans les solvants organiques apolaires (méthanol, acétone, chloroforme, éther éthylique, etc.). Les termes huiles, beurre, graisse, cires ne désignent que leur état physique, liquide ou solide, à température ambiante.

Un lipide est une molécule soit complètement apolaire (lipide neutre) soit amphiphile avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue). Il existe une classification à l'intérieur du groupe des lipides. La plus couramment utilisée est constituée de trois classes :
- les lipides vrais, résultants de la condensation d'acide gras avec des alcools par une liaison ester ou amide (lipides simples et lipides complexe)
- les lipoïdes, composés à caractère lipidique (isoprénoïdes et icosanoïdes)
- les associations de lipides et les lipides conjugués (édifices supramoléculaires non covalents)

Pour simplifier le document, seuls les acides gras seront décrits.



Fig. 83 Acide laurique (12 : 0) : acide gras saturé de 12 carbone. http://www.123bio.net/cours/biochstruct/acgras.html

Les acides gras

Les acides gras naturels les plus répandus ont des points communs (**Bellon, 1994**):
- monocarboxylique (tête polaire)
- chaîne aliphatique non ramifiée avec un nombre pair d'atomes de carbone (queue apolaire)
- saturés ou en partie insaturés avec un nombre de double liaisons maximal de 6.

La présence d'une ou plusieurs doubles liaisons sur la chaîne aliphatique correspond à une absence d'atomes d'hydrogène. Elles sont toujours successives, un carbone sur deux. Ces acides gras ne sont donc pas saturés en hydrogène, on parle d'acides gras monoinsaturés (une seule double liaison) ou polyinsaturés (plusieurs doubles liaisons). Le nombre d'atomes de carbone est compris entre 4 et 38 (**Audigié et Zonszain, 1991**). Les acides gras comprenant 16 ou 18 atomes de carbone sont les plus abondants (**Fig. 83**). Les liaisons covalentes simples entre les atomes de carbone donnent à la macromolécule une grande flexibilité. La température joue un rôle important pour les lipides, elle augmente cette flexibilité.

Le **Tab. 7** relie la longueur de la chaîne avec l'origine des graisses et la consistance à température ambiante : les cires, lipides solides, correspondent aux chaînes les plus grandes tandis que les huiles sont constituées de molécules plus courtes.

Il existe une nomenclature des acides gras qui indique le nombre de carbone (C) et le nombre de doubles liaisons (L). De plus la position de la première liaison double (n° du carbone en partant depuis la queue hydrophobe) est repérée par oméga (ω) 3, 6 ou 9.

Longueur relative	Nombre de C	Nom systématique	Nom courant de l'acide	Orgine
Chaîne courte	4	n-butanoïque	butyrique	Beurre
	6	n-hexanoïque	caproïque	Lait de chèvre
	8	n-octanoïque	caprylique	…
	10	n-décanoïque	caprique	…
Chaîne moyenne	12	n-dodécanoïque	laurique (laurier)	Huile,
	14	n-tétradécanoïque	myristique (muscade	graisses
	16	n-hexadécanoïque	palmitique (palmier)	animales
	18	n-octadécanoïque	stéarique (suif)	et végatéles
Chaîne longue	20	n-icosanoïque	arachidique	
	22	n-docosanoïque	béhénique	Graines
	24	n-tétracosanoïque	lignocérique	
	26	n-hexacosanoïque	cérotique	Cires
	28	n-octacosanoïque	montanique	de plantes
	30	n-triacontanoïque	mélissique	bactéries
	32	n-dotriacontanoïque	laceroïque	insectes

Tab. 7 Acides gras naturels : longueur de chaîne, nom systématique et coourant, origine végétale ou animale (Bellon, 1994).

L'huile de lin

Le lin de culture, du nom latin *Linum usitatissimum* est une plante annuelle (**Fig. 84**) de la famille des linacées. Le lin est cultivé depuis quelques dizaines de milliers d'années pour ses fibres (textiles) et pour ses graines (**Bergfjord et al., 2010**). C'est à partir de ces dernières que l'huile de lin est extraite : les graines sont séchées puis légèrement grillées avant d'être pressées. L'emploi de cette huile en peinture remonte seulement au XVème siècle.

Composition chimique (**Morris, 2007**) pour 100 g d'huile de lin pressée à froid (**Fig. 85**) :

- 57 g d'acide α-linolénique
- 16 g d'acide linoléique
- 18 g d'acides gras monoinsaturé (oléique)
- 9 g d'acide gras saturés (stéarique et palmitique).

De couleur brun jaune clair, l'huile de lin de première qualité s'utilise en peinture après un traitement au soleil de plusieurs mois visant à la purifier. Elle perd peu à peu sa couleur par l'action des ultraviolets et de l'oxygène. On parle alors d'huile de lin clarifiée.

La **siccativation** est un phénomène très lent de polymérisation des acides gras qui comportent des doubles liaisons, dans les liants (peinture, mortier frais, etc.). Ces acides gras polyinsaturés s'oxydent à l'air en se saturant et des liaisons covalentes se forment entre les chaînes aliphatiques (**Fig. 86**). Des éléments qui accélèrent ce processus sont appelés des siccatifs. Les oxydes métalliques sont des siccatifs. Ils apportent l'oxygène nécessaire au durcissement de l'huile grâce à leurs groupements hydroxyles.
L'huile de lin est une des huiles végétales naturelles qui contient le plus d'acides gras polyinsaturés, et donc qui est fortement sujette à cette polymérisation.

Pour les peintures à l'huile (fine couche), ce phénomène de durcissement de la matière par siccativation peut s'étaler sur plusieurs décennies avant d'être complètement achevé. La résistance aux solvants et à l'abrasion augmente avec le temps.
On peut imaginer que le même phénomène a lieu entre huile de lin et argiles (oxydes de fer et de silicium).

Traditionnellement, l'huile de lin est aussi utilisée dans la fabrication du savon noir ou « savon mou ». Mélangée à de la potasse (KOH), une base forte, l'huile de lin subit une réaction de **saponification**. L'ester (acide gras) et la base réagissent ensemble pour former du glycérol et du savon. Le pH peut donc avoir des effets non souhaitables avec l'huile de lin.



Fig. 84 Fleurs de lin cultivé en France
http://www.coopdefrance.coop/images/image/lin01.jpg

polyinsaturés (plusieurs doubles liaisons) :
acide α-linolénique, (18 : 3) ω 3



acide linoléique (18 : 2) ω 6



monoinsaturé :
acide oléique (18 : 1) ω 9



saturés :
acide stéarique (18 : 0)



acide palmitique (16 : 0)



Fig. 85 Formule développées et nomenclature des acides gras de l'huile de lin
http://www.123bio.net/cours/biochstruct/acgras.html

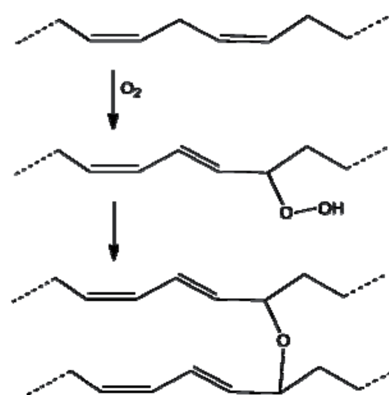


Fig. 86 Réaction de siccativation d'un acide gras insaturé.
http://fr.wikipedia.org/wiki/Siccativation

Les autres molécules complexes

Les tanins

Origine et structure moléculaire

Définition

Les tanins sont des substances d'origine végétale. Ils n'ont pas de rôle primaire dans le métabolisme des plantes, mais une activité biologique comme la pigmentation, la toxicité ou le mimétisme hormonal. Ils sont impliqués, par exemple, dans la protection des plantes contres les herbivores et les maladies. Dans l'écosystème forestier, ils jouent un rôle important dans la vie du sol et le cycle des nutriments (Kraus et al., 2003, 2004). Les tanins sont présents dans quasiment toutes les parties des plantes telles que l'écorce, le bois, les feuilles, les fruits, les racines et les graines (Khanbabaee et van Ree, 2001). Ils comptent parmi les biomolécules les plus abondantes après la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Kraus et al., 2003 ; Schmidt, 2012).

Le mot tanin existe depuis la fin du XVIIIème siècle. Il trouve son origine dans le nom Celtique du chêne, « tan ». A cette époque il servait à décrire toute substance qui à la capacité de convertir les peaux des animaux en cuir (Griffiths, 1991). En effet, la principale utilisation des tanins réside dans l'industrie de la préparation du cuir. Lors du tannage des peaux, les tanins établissent des liaisons entre les fibres de collagène (protéine) ce qui a pour conséquence de transformer les peaux fraîches en cuir imputrescible (Fig. 87).

Bate-Smith et Swain (1962) définissent les tanins comme des composés solubles dans l'eau, dont la masse molaire est comprise entre 300 et 3000 g/mol présentant des réactions classiques des phénols et qui ont la capacité de précipiter certaines protéines. Bien que les tanins aient une chimie très variable selon leur origine botanique, ce sont toutes des substances phénoliques construites à partir de la molécule de phénol (Fig. 88) : groupe aromatique et groupe hydroxyle.

Classification

La classification des tanins suivant leur structure diffère suivant les auteurs. Bate-Smith et Swain (1962) distinguent les tanins hydrolysables des tanins non hydrolysables, dits condensés. Le groupe des tanins hydrolysables comprend les gallotanins et les ellagitanins. Plus récemment, Khanbabaee et van Ree (2001) décrivent quatre (dont une nouvelle) classes de tanins : les gallotanins (1), les ellagitanins (2), les tanins complexes (3) et les tanins condensés (4) (Fig. TA90).



Fig. 87 Tannage traditionnel de peaux au Maroc http://www.maroc-artisanat.fr

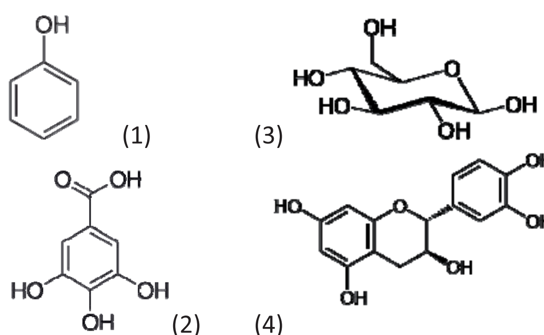
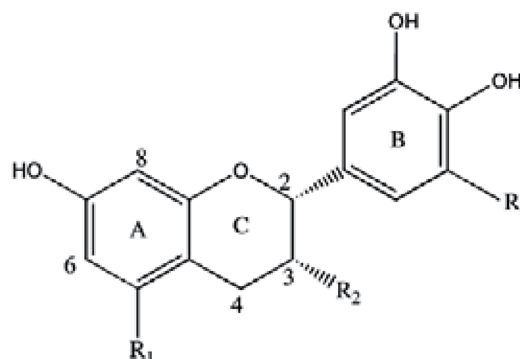


Fig. 88 (1) Molécule de phénol, le plus simple des composés phénoliques ; (2) unité d'acide gallique ; (3) molécule de D-glucose ; (4) molécule de catéchine.



R_1	R_3	Class
OH	H	Proanthocyanidin
OH	OH	Prodelphinidin
H	H	Profisetinidin
H	OH	Prorobinetinidin

Fig. 89 Flavanol = unité répétitive de base dans les tanins condensés. Si R1 = R2 = OH, R3 = H, alors la structure est celle d'un (-)-epicatechin. Les groupes en R1 et R3 pour les autres composés sont indiqués dans le tableau. R2 = O-galloyl dans les gallates de catéchine (Schofield et al., 2001).

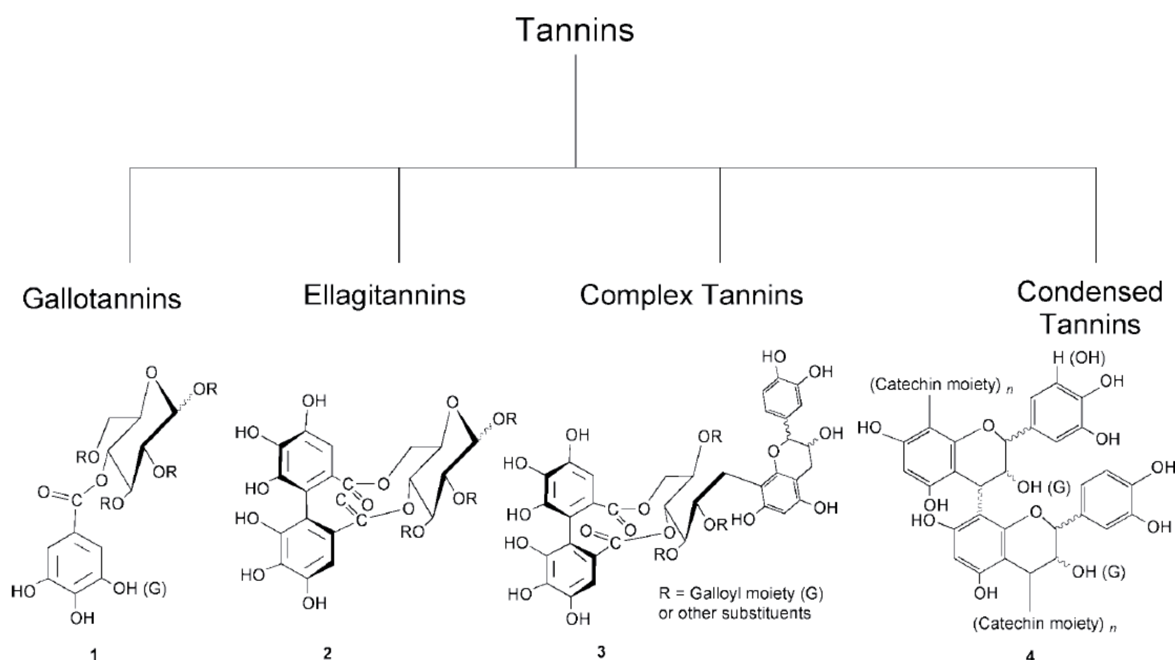


Fig. 90 **Classification des tanins selon** **Khanbabaee et van Ree (2001)**

Les gallotanins ou tanins galliques sont composés à partir d'un sucre (D-glucose) formant plusieurs liaisons ester avec des acides galliques, ou unités galloyles (**Fig. 90**). Les fonctions hydroxyle (-OH) du sucre sont en partie ou totalement remplacées par des unités galloyles. Les gallotanins simples sont très rares dans la nature, mais ce sont les principaux constituants des acides tanniques commercialisés (**Mueller-Harvey, 2001**).

Les ellagitanins ou tanins ellagiques, de la même manière que les gallotanins, sont formés par un sucre et des unités galloyles dont au moins deux d'entre elles sont unies par une liaison C-C (**Fig. 90**). Cette catégorie de tanins est très diversifiée : elle regroupe plus de 500 composés naturels différents (**Khanbabaee et van Ree, 2001**).

La classe des tanins condensés ou proanthocyanidols, regroupe les polymères d'unités flavonoïdes (ou flavanols) qui se dégradent en anthocyanidols par hydrolyse acide à chaud (**Tab. 8**). La nature des groupes R1, R2 et R3 influence beaucoup la réactivité de ces tanins (**Schofield et al., 2001**). La catéchine qui existe sous différentes formes stéréoisomères (même formule semi-développée mais arrangement dans l'espace différent), fait partie de la famille des flavanols (**Fig. 89**). Les liaisons entre les unités flavonoïdes se forment par oxydation entre le C-4 d'une unité et le C-6 ou C-8 de la suivante. Les tanins condensés sont des oligomères s'ils contiennent de 2 à 10 monomères, et des polymères s'ils contiennent plus de 10 monomères (**Brunet, 2008**). Ils sont alors insolubles dans l'eau et difficiles à étudier (**Schofield et al., 2001**).

Les tanins complexes résultent de la condensation entre une unité de tanin hydrolysable et une unité de tanin condensé. Ils comportent donc au moins une unité flavonoïde et une unité galloyle (**Fig. 90**).

Les propriétés caractéristiques des tanins, telles que la capacité à faire précipiter les protéines ou à chélater des ions métalliques, ou encore leur action anti-radicalaire, sont dues en grande partie à la concentration molaire des groupes hydroxyles (-OH) orthophénoliques (liés aux cycles aromatiques), et à leur concentration spatiale. Dans les tanins hydrolysables, ces groupes -OH sont fortement concentrés au niveau des unités d'acide gallique et ellagique, et dans les tanins condensés sur l'anneau B des unités flavonoïdes (**Schofield et al., 2001**).

Le terme "acide tannique" est souvent employé pour désigner un gallotanin spécifique issu de l'écorce de chêne et présent dans d'autres végétaux comme les noix de galle. L'extrait d'écorce de chêne s'étant révélé traditionnellement comme le plus efficace pour le tannage du cuir, il a été beaucoup étudié et sa production a été standardisée (**Arapitsas, 2012**). L'acide tannique que l'on trouve dans le commerce est le composé purifié décrit sur la **Fig. 91** comprenant dix unités d'acide gallique pour un glucose. Sa formule chimique est $C_{76}H_{52}O_{46}$, sa masse molaire 1701 g/mol.

Monomère	Polymère	Produit de dégradation
FLAVAN-3-OL →	TANIN CONDENSE = PROANTHOCYANIDOL	→ ANTHOCYANIDOL
(+)-catéchine	catéchol-(4α→8)-catéchol = procyanidol B-3	cyanidol
(-)-épigallocatéchol (+)-gallocatéchol	(+)-gallocatéchol-(4α→8)-(-)-épigallocatéchol = prodelphinidol B-4	delphinidol

Tab. 8 Exemples de tanins condensés (proanthocyanidols), associés à leur monomère précurseur (flavanol) et leur produit de dégradation (anthocyanidol), d'après http://fr.wikipedia.org/wiki/Tanin_condens%C3%A9. Entre le monomère et le produit de dépolymérisation, seul change le cycle central de la molécule.

Origine végétale et extraction

Les tanins condensés représentent 90% de la production mondiale (Pizzi, 2008). Ils se présentent soit sous forme libre dans les vacuoles, soit sous forme liée aux fibres des parois (lignine) et protéines cellulaires (Lecasble, 2012). Les tanins hydrolysables sont présents surtout dans les parois et les espaces intracellulaires des plantes.

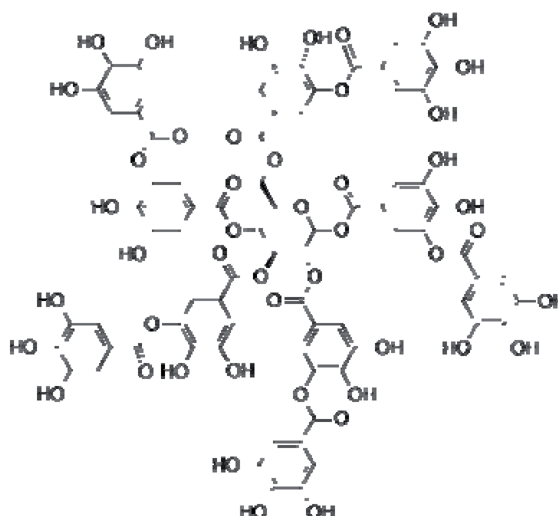


Fig. 91 Acide tannique (wikipedia) : 5 unités galloyles liées aux groupes galloyles du pentagalloyl-glucose par des liaisons ester (Kraal et al., 2006).

Les principales sources de tanins couramment exploitées sont le châtaignier (*Castanea sativa*), le chêne (*Quercus robur, Quercus petraea*), le mimosa (*Accacia mearnsii*), le myrobolans (*Terminalia chebula*), le *Rhus semialata* (**Vivas et al., 2002**). Le **Tab. 9** donne la composition de plusieurs tanins commercialisés. Les gallotanins sont principalement extraits des galles de chêne, d'acacia, sumac et tara. Les ellagitanins se trouvent dans le bois de châtaignier, de chêne et de myrobolans. Les tanins condensés se trouvent en forte proportion dans le pin, le mimosa, le quebracho, le raisin. Dans l'alimentation, on les trouve également dans le haricot commun et de nombreux fruits et noix. (**Crespy, 2002 ; Pizzi, 2008 ; Vivas et al., 2002 ; Lecasble, 2012**).

Dans de nombreuses recettes traditionnelles, l'extraction des tanins à partir des végétaux se fait par décoction ou trempage dans l'eau. **Tondi (2009)** décrit le procédé industriel utilisé pour obtenir l'extrait de tanin de châtaignier et de mimosa. Il consiste à concentrer, par évaporation de l'eau, une solution obtenue par des lessivages méthodiques de copeaux de bois avec de l'eau portée à environ 100°C. **Ping et al. (2011a, 2011b)** constatent que l'ajout de soude (NaOH) dans l'eau rend l'extraction des tanins du marc de raisin plus efficace.

La solubilité des tanins dans l'eau est très variable. Elle dépend de la structure chimique des molécules, notamment de la masse moléculaire (plus elle est faible plus les tanins sont solubles) et du degré de polymérisation (**Bruneton, 1999**). Elle est liée à la présence de groupes -OH hydrophiles. L'extraction des tanins par l'eau est donc sélective, les tanins les plus gros et liés aux fibres de cellulose étant les plus difficiles à extraire. La solubilité augmente avec la température, ce qui justifie le fait de chauffer l'eau lors de l'extraction des tanins à partir des matières végétales.

Les tanins commercialisés sont parfois sulfités pour augmenter leur solubilité dans l'eau. C'est notamment le cas du tanin de quebracho, naturellement insoluble dans l'eau à température ambiante. Le procédé de sulfitation breveté en 1897 par Lepetit, Dolfus et Gansser consiste à traiter une solution concentrée à 50% d'extrait de quebracho brut par de l'hydrogénosulfite de sodium ($NaHSO_3$) à chaud sous pression en autoclave (**Tondi, 2009**). Le produit obtenu est parfaitement soluble dans l'eau froide grâce à la présence de nouveaux groupes sulfonates (**Fig. 92**) sur les molécules tanniques.

Marques commer-ciales	Noms communs	Solvant d'extraction	Composition phénolique						Acidité volatile mg ac. acétique/g de tanins
			Phénols totaux unité D.O./g	Proantho-cyanidols mg/g	Ellagitanins mg/g	Gallotanins mg/g	Ac. digallique mg/g	Scopolétine µg/g	
A	Chêne	Eau	17	2	680	2	0	15	2
	Chêne	EtOH	23	4	530	8	0	8	7
	Chêne	Eau	15	2	560	3	0	12	3
	Châtaignier	Eau	17	2	480	tr.1	4	3	3
B	Galles	Eau	24	tr.	0	780	5	0	0,7
	Galles	EtOH	24	1	0	670	7	0	5
	Galles	EtOEt	31	0	0	240	13	1	7
C	Tara	EtOH	27	tr.	0	340	tr.	0	8
	Galles	EtOH	25	tr.	0	590	6	0	6
	Chêne	Eau	23	2	0	5	0	1	1,5
D	Châtaignier	Eau	20	2	230	2	2	2	2
	Chêne	Eau	18	3	125	2	0	14	1
	Chêne	Eau	22	2	270	tr.	0	12	1,5
E	Marc de raisin	Eau	27	260	0	0	0	tr.	2
	Pépins de raisins	Eau	92	630	0	0	0	0	4
	Marc de raisin	Eau + SO_2	35	320	0	0	0	0	tr.
	Chêne	Eau	24	1	680	2	0	8	2
F	Marc de raisin	Eau	32	170	0	0	0	0	3
	Galles	EtOEt	36	0	0	125	13	tr.	7
	Myrabolans	Eau	14	3	85	148	tr.	0	3
	Galles	Eau + EtOH	25	tr.	0	480	7	0	5
G	Châtaignier	Eau	20	1	350	7	6	3	2
H	Quebracho	Eau	26	45	14	0	0	0,7	1

Tab. 9 Qualité et composition de quelques tanins oenologiques commerciaux (Vivas et al., 2002). (tr. = traces)

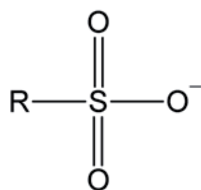


Fig. 92 **Groupe sulfonate (= base faible)**

La récolte, le séchage et l'extraction ont souvent un effet significatif sur l'analyse des tanins (**Watermann et Mole, 1994 ; Mueller-Harvey, 2001**). Ces molécules peuvent être en partie dégradées par les UV, la température et certains solvants, y compris l'eau. Ainsi **Muchuweti et al. (2006)** mesurent une perte de tanins lorsque les fruits de *Uapaca kirkiana* sont séchés au soleil plutôt qu'au four. Le mûrissement des fruits a le même effet. **Jordão et al. (2005)** ont montré que le vin contient plus de tanins ellagiques après macération de copeaux de chêne à 12°C qu'à 20°C. **Vivas et al. (2002)** préconisent un mode d'extraction "*relativement doux*" et un "*laps de temps entre l'extraction et l'obtention des poudres le plus court possible*" pour éviter une polymérisation des tanins par oxydation des unités galloyles ou des cycles aromatiques.

Les tanins galliques et ellagiques sont dits hydrolysables car ils sont sensibles à la décomposition par l'eau, grâce aux ions H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau. La Fig. 93 donne un exemple d'hydrolyse d'un tanin gallique. Il en résulte que les tanins hydrolysables grands et complexes sont facilement dégradés en petits tanins et en acide gallique par l'eau, surtout à température élevée (**Mueller-Harvey, 2001**).

Les procédés d'extraction courants ne garantissent donc pas l'extraction de tous les tanins de la plante, ni la préservation des molécules tanniques telles qu'elles se présentent dans la matière végétale d'origine. Aussi pour des analyses en laboratoire, les solvants suivants sont utilisés pour l'extraction: l'hexane et le dichlorométhane qui permettent d'éliminer les lipides et la chlorophylle, le méthanol, idéal pour l'extraction des tanins de faible masse molaire, ou l'acétone, souvent préféré pour l'extraction car il ne réagit pas avec les tanins hydrolysables (**Mueller-Harvey, 2001**).

Pour extraire les tanins condensés liés aux protéines et aux fibres de cellulose de la plante, un traitement par des agents chimiques, tel que le sodium dodécyl sulfate, peut être réalisé ultérieurement à l'étape d'extraction (**Makkar, 2003 ; Brunet, 2008**).

Caractérisation

De nombreuses méthodes de caractérisation des tanins utilisent leurs propriétés spécifiques d'oxydo-réduction, de précipitation de protéines ou de dépolymérisation. Les méthodes les plus utilisées sont présentées rapidement ici, de manière à donner un premier aperçu des propriétés d'interactions spécifiques aux tanins. Ces méthodes relativement simples à mettre en oeuvre pourront se révéler utiles dans de futures campagnes d'essais. Pour plus d'informations on pourra consulter le *Tannin Handbook* sur Internet (**Hagerman, 2011**), et les synthèses de **Schofield et al. (2001)** sur les tanins condensés et **Mueller-Harvey (2001)** sur les tanins hydrolysables.

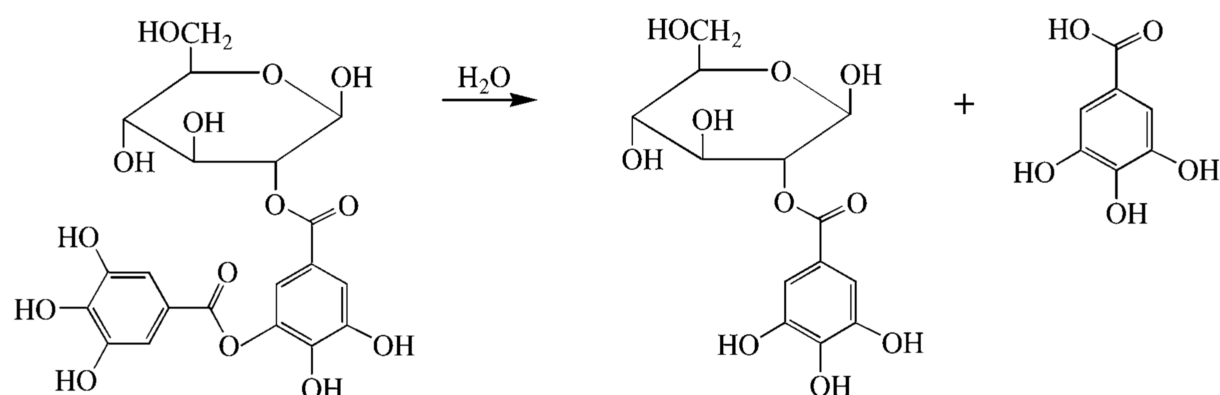


Fig. 93 **Hydrolyse d'un tanin gallique en un tanin plus petit et acide gallique (Ross et al., 2000).**

Certains essais colorimétriques très répandus permettent d'estimer la quantité totale de tanins présents dans une substance, grâce à des réactions d'oxydo-réduction avec des composés métalliques (**Hagerman, 2011, Schofield et al., 2001, Mueller-Harvey, 2001**) :

- méthode de Folin et Ciocalteu :
Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué d'un mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$). L'oxydation des phénols réduit ce réactif en un mélange d'oxydes bleus de tungstène et de molybdène. L'intensité de la couleur est proportionnelle au taux de composés phénoliques oxydés. La teneur en tanins totaux peut être obtenue indirectement en effectuant deux dosages successifs : le premier dosage sur un échantillon brut donne la teneur en phénols totaux ; le deuxième dosage sur un échantillon traité au polyvinyl pyrrolidone (molécule qui permet de faire précipiter les tanins et de les retirer par centrifugation) donne la teneur en phénols non tanniques. La différence entre les deux donne la teneur en tanins totaux (**Brunet, 2008**).

- méthode du bleu de Prusse :
Les réactifs utilisés sont le ferricyanure de potassium, $K_3Fe(CN)_6$ et le chlorure de fer $FeCl_3$. Les ions phénolates sont oxydés alors que les ions ferricyanures $Fe(CN)_6^{3-}$ sont réduits en ions ferrocyanures $Fe(CN)_6^{4-}$. Ils réagissent alors avec les ions Fe^{3+} en solution pour former du ferrocyanure ferrique, appelé plus couramment bleu de prusse, de formule chimique $Fe^{3+}_4(Fe^{2+}(CN)^-_6)_3$ (**Fig. 94**). La couleur obtenue est comparée à celles d'échantillons étalons préparés avec des composés phénoliques dont la composition est bien maîtrisée (**Schofield et al., 2001**).

La teneur en tanins totaux peut également être obtenue par des méthodes biologiques qui utilisent la capacité des tanins à se lier aux protéines :

- méthode classique de précipitation :
La solution tannique à caractériser est mélangée à une solution d'albumine bovine teintée, dans des conditions de pH et force ionique maîtrisées. Les tanins se lient aux protéines et les précipitent. La phase solide est séparée par centrifugation puis redissoute en milieu basique pour un dosage des protéines teintées (**Hagerman, 2011, Schofield et al., 2001**).

- méthode de diffusion radiale (Fig. 95) :
Des plaques de gel d'agarose imprégné d'albumine bovine sont préparées, puis creusées de puits de 4mm de diamètre. Dans ces puits, 15 µL de solution à caractériser sont déposés à la pipette. Dans l'un des puits, une solution de résorcinol (diphénol $C_6H_4(OH)_2$) est déposée comme témoin. Les molécules de tanins migrent dans le gel et réagissent avec les protéines. L'activité de précipitation protéique est proportionnelle au carré du diamètre du halo de diffusion radiale (**Hagerman, 2011, Muëller-Harvey,2001**).

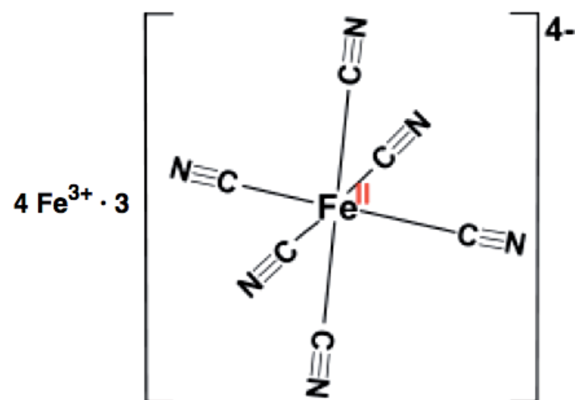


Fig. 94 **Ferrocyanure ferrique ou bleu de Prusse.**

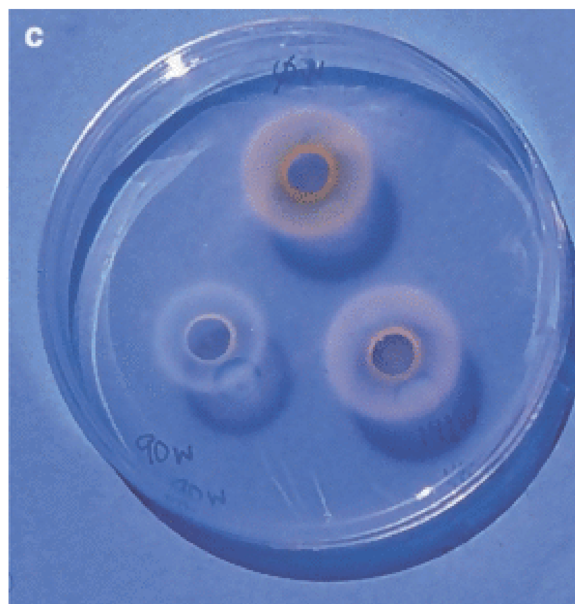


Fig. 95 **Essai de diffusion radiale effectué pour des tanins de glands de chêne rouge, pour différentes durées d'enfouissement dans la terre. La taille du halo de diffusion permet de déterminer les teneurs en tanins (Müeller-Schwarze, 2009).**

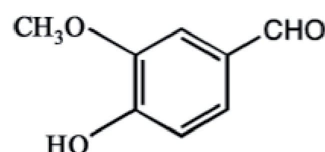


Fig. 96 **Molécule de vanilline utilisée pour quantifier les tanins condensés présents dans un échantillon.**

Une variante de la méthode de diffusion radiale permet de déterminer la part de tanins condensés et hydrolysables dans un échantillon. Un traitement à l'hydrochlorure hydroxylamine réalisé sur l'échantillon permet de rompre les liaisons ester des tanins hydrolysables. Les produits issus de cette décomposition ne réagissent pas avec les protéines. Seuls les tanins condensés restent actifs vis à vis des protéines. Donc avec deux essais de diffusion radiale, le premier réalisé sur l'échantillon brut et le deuxième sur l'échantillon traité, il est possible de déterminer la proportion de tanins condensés et hydrolysables (**Hagerman, 2011**).

Des méthodes permettent de quantifier des groupes fonctionnels spécifiques à certains tanins. Cela permet de compléter l'analyse en donnant des informations sur les différents tanins présents dans un extrait végétal. L'interprétation de ces essais n'est pas toujours facile car la réactivité des groupes fonctionnels peut varier en fonction de la structure chimique de la molécule à laquelle ils sont attachés (**Hagerman, 2011**). Il est donc important de coupler plusieurs méthodes d'analyse.

Certaines de ces méthodes sont spécifiques aux tanins condensés :

- méthode de la vanilline :
La vanilline (**Fig. 96**) réagit en milieu acide avec le cycle aromatique A du groupement flavonoïde terminal des tanins condensés, formant des complexes colorés magenta détectables par spectrophotométrie (**Lecasble, 2012**). La vanilline réagit également avec les flavanols simples, ce qui peut fausser l'estimation de la quantité de tanins.

- méthode du butanol acide :
On utilise la dépolymérisation des tanins condensés par oxydation en milieu acide, décrite sur la **Fig. 97**. La réaction libère des anthocyanides (colorées). Les extrémités des molécules de tanins sont libérées sous la forme de flavonoïdes simples, non dosées par ce test.

En associant les résultats de ces deux essais, on peut en théorie calculer le degré de polymérisation moyen des tanins condensés : ratio entre le dosage à la vanilline (qui donne le nombre de molécules) et le dosage au butanol acide (qui donne le nombre d'unités monomères). Cependant étant données les nombreuses limites inhérentes à ces méthodes (**Schofield et al., 2001**), on ne peut obtenir qu'un degré de polymérisation indicatif, utilisable éventuellement pour comparer des substances tanniques proches (**Hagerman, 2011**).

D'autres méthodes sont spécifiques aux tanins hydrolysables :

- dosage à la rhodanine :
Le réactif utilisé la rhodanine ($C_3H_3NOS_2$, représentée sur la **Fig. 98**) qui réagit uniquement avec l'acide gallique libre, en l'absence d'oxygène. L'essai doit donc être mené sous vide, ou sous azote, pour éviter l'oxydation de l'acide gallique. La quantité d'acide gallique est mesurée avant et après hydrolyse acide des tanins. Ce test permet de mesurer la quantité d'unités galloyles des gallotanins, mais pas directement le nombre de molécules de gallotanins. Pour cela il faut connaître leur degré de polymérisation (**Muëller-Harvey, 2001**).

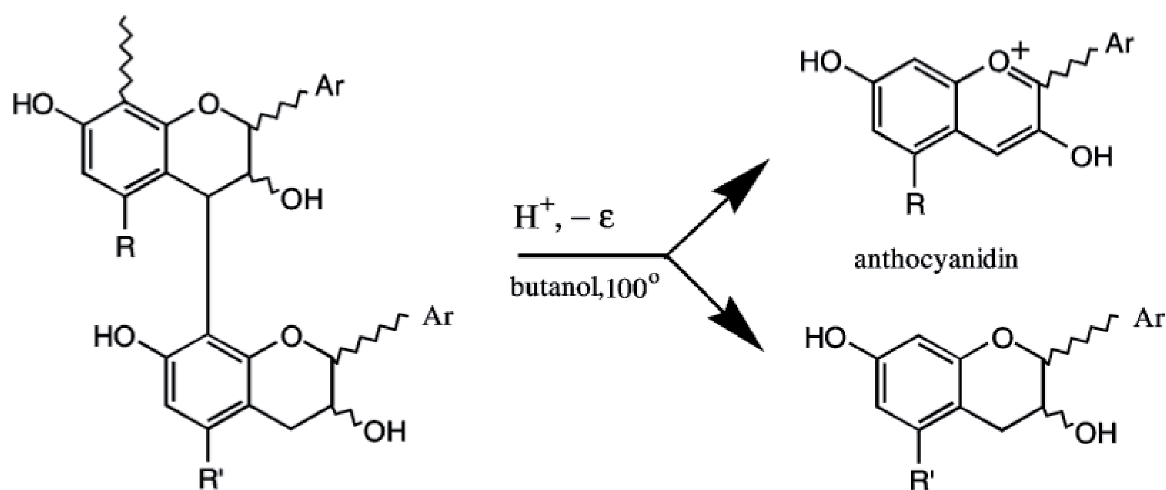


Fig. 97 Chimie de la réaction au butanol acide. Cette réaction conduit à une oxydation des monomères qui deviennent des anthocyanides colorées. Par contre les unités situées aux extrémités des molécules de tanins ne donnent pas des anthocyanides et ne sont pas détectées par cette méthode (Schofield et al., 2001).

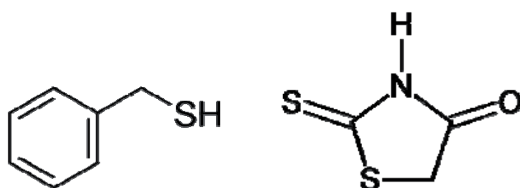


Fig. 98 **A gauche, Molécule de benzyl mercaptan utilisée pour la thiolyse des tanins condensés ; à droite molécule de rhodanine utilisée pour doser le nombre d'unités galloyles des gallotanins.**

- dosage à l'iodate de potassium :

La méthode proposée à l'origine consiste à faire réagir les tanins galliques et ellagiques avec l'iodate de potassium KIO_3 en présence d'acétone ou de méthanol, ce qui donne des produits de réaction de couleur rose.

Devant les nombreuses limites de la méthode et son manque de fiabilité, Hartzfeld et al. (2002) ont proposé une modification qui consiste à transformer au préalable les tanins hydrolysables en méthyl gallates, par réaction avec du méthanol anhydre en présence d'acide sulfurique, à 85°C. Le méthyl gallate réagit ensuite avec le KIO_3 pour former un chromophore détectable par spectrophotométrie.

Charge de surface

Les tanins peuvent porter des charges négatives issues de la déprotonation des groupes fonctionnels hydroxyles (-OH) et carboxyles (-COOH). Ces groupes sont des acides faibles, c'est-à-dire que leur déprotonation (ou ionisation par libération d'un H^+) est très dépendante du pH, contrairement aux acides forts qui se dissocient instantanément en solution quel que soit le pH. Leurs bases respectives sont $-O^-$ et $-COO^-$. Ainsi, suivant les conditions de pH, les molécules de tanins peuvent porter une charge négative plus ou moins élevée, dépendante du degré de dissociation de ces acides faibles.

Dans le cas de l'acide gallique $C_6H_2(OH)_3$-COOH (Fig. 88), Giannakopoulos et Deligiannakis (2011) ont mesuré un pK_a de 4,3 pour le carboxyle -COOH, et des pK_a de 8,8, 11,4 et 11,7 pour les trois hydroxyles phénoliques -OH. Cela signifie qu'à pH < 4,3, les groupes -COOH et -OH ne sont pas dissociés, et par conséquent l'acide gallique n'est pas chargé. Entre pH 4,3 et pH 8,8, la plupart des molécules d'acide gallique sont sous la forme mono-ionique $C_6H_2(OH)_3COO^-$: seul le carboxyle est déprotoné. Au-dessus de pH 11,7 tous les groupes acides sont déprotonés et chaque molécule d'acide gallique porte 4 charges négatives.

Cet exemple permet de rappeler que les hydroxyles de l'acide gallique ont des valeurs de pK_a différentes : la constante de réaction acido-basique d'un groupe fonctionnel dépend de sa position et de la structure chimique de la molécule à laquelle il est lié. Il est donc complexe de connaître a priori l'état de déprotonation d'un tanin de grande taille et de structure chimique complexe.

En ce qui concerne l'acide tannique ($C_{76}H_{52}O_{46}$, 1701 g/mol), plusieurs auteurs mentionnent deux valeurs de pK_a (Tab. 10) : une valeur proche de 4 et une valeur proche de 8, attribuées respectivement aux carboxyles -COOH et aux hydroxyles phénoliques -OH (Simon et al., 1994 ; Lin et al., 2009). La molécule d'acide tannique présentée sur la Fig. 91 ne comporte pas d'unités carboxyliques disponibles car elles sont toutes estérifiées, et ne peuvent donc pas intervenir dans la déprotonation de l'acide en fonction du pH. Cependant, l'acide tannique est en partie hydrolysé lorsqu'il est mis en solution aqueuse, libérant de l'acide gallique (Fig. 93). D'autre part, il est possible d'après Gustavson (1956) que, dans certaines molécules d'acide tannique, des résidus d'acide digallique soient liés au glucose par les groupes phénoliques plutôt que par les groupes carboxyliques (Simon et al., 1994).

	pK_{a1}	pK_{a2}
ACIDE TANNIQUE		
Lin et al., 2009	4,9	7,4
Simon et al., 1994	3,2	8,7
ACIDE GALLIQUE		
Giannakopoulos et Deligiannakis, 2011	4,3	8,8 - 11,7
Polewski et al., 2002		8,7 - 11,9
EPIGALLOCATECHIN GALLATE		
Charlton et al., 2002		8,8

Tab. 10 **Valeurs de pK_a mesurées par différents auteurs pour l'acide tannique et l'acide gallique. Les valeurs de pK_{a1} correspondent aux carboxyles -COOH, les valeurs de pK_{a2} aux hydroxyles phénoliques -OH.**

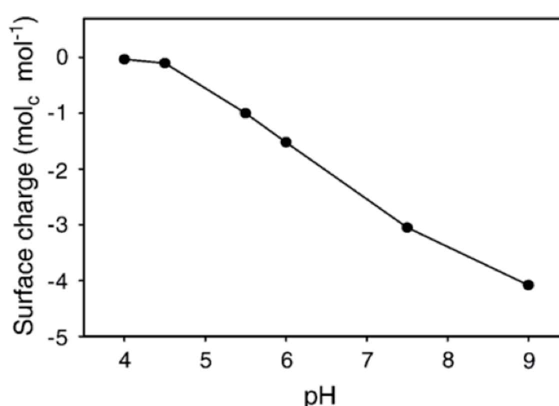


Fig. 99 **Charge de surface de l'acide tannique en fonction du pH (An et Dultz, 2007).**

An et Dultz (2007) ont mesuré la charge de surface de l'acide tannique (Fig. 99). Elle est nulle en dessous de pH 4,5, puis devient de plus en plus négative entre pH 4,5 et pH 9 au fur et à mesure que le degré de dissociation des groupes acides augmente. A pH 9, chaque unité porte 4 charges négatives. Ces auteurs remarquent également qu'à très faible concentration, l'acide tannique est presque complètement dissocié quel que soit le pH.

Spécificités des polyphénols

La présence de cycles aromatiques (ou phénols) confère aux tanins des propriétés physico-chimiques spécifiques.

Les cycles aromatiques sont par nature neutres et faiblement polaires. L'exemple le plus simple est celui de la molécule de benzène, C_6H_6, dans laquelle les 6 atomes de carbone forment un cycle plan et portent 6 électrons délocalisés. La molécule est parfaitement symétrique et ne porte aucune charge. Elle est est donc sujette à s'associer à d'autres molécules par interactions hydrophobes.

Si la polarité globale résultante du benzène est nulle, il existe néanmoins une distribution non homogène de potentiel électrostatique autour du cycle aromatique. Les 6 dipôles individuels C-H créent un potentiel électrostatique négatif de part et d'autre des faces du cycle, et positif sur le pourtour au niveau des atomes H, comme le montre la Fig. 100. Le moment quadrupôle qui en résulte a une géométrie similaire à celle des orbitales atomiques de type 3d (Fig. 101 à droite). Cette légère polarisation de la molécule pourra conduire à des interactions privilégiées avec les cations sur les faces du cycle (Mecozzi et al., 1996 ; Ma et Dougherty, 1997).

Lorsque le cycle aromatique porte des groupes fonctionnels, ceux-ci créent une dissymétrie et peuvent donner une certaine polarité à la molécule (Fig. 102). Dans les tanins, les hydroxyles et carboxyles sont hydrophiles ; ce sont eux qui rendent ces molécules solubles dans l'eau.

Les tanins comportent donc des parties plutôt hydrophiles pouvant porter une charge négative suivant les conditions de pH, et des parties plutôt hydrophobes qui peuvent interagir avec d'autres molécules ou surfaces faiblement polaires.

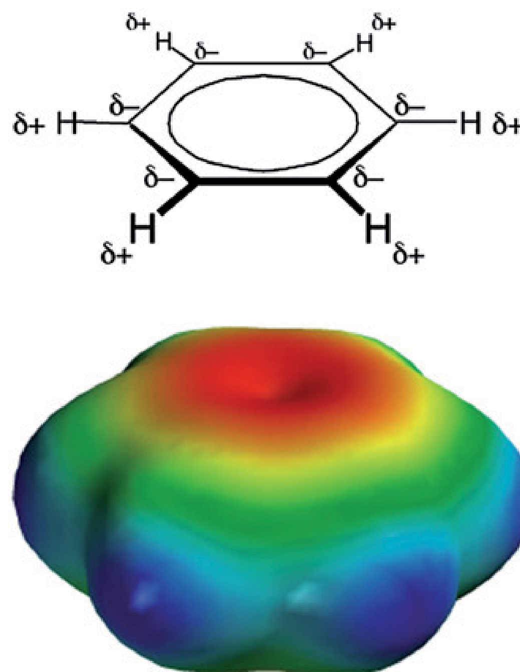


Fig. 100 Potentiel électrostatique d'une molécule de benzène. En haut : les 6 dipôles individuels créent le potentiel électrostatique global. En bas : le potentiel électrostatique est représenté en couleurs : rouge pour le négatif, bleu pour le positif (Dougherty, 2007).

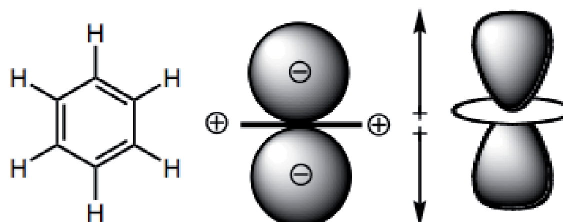


Fig. 101 Représentations schématiques du moment quadrupôle du benzène (http://www.princeton.edu/chemistry/macmillan/group-meetings/cation%20pi.pdf).

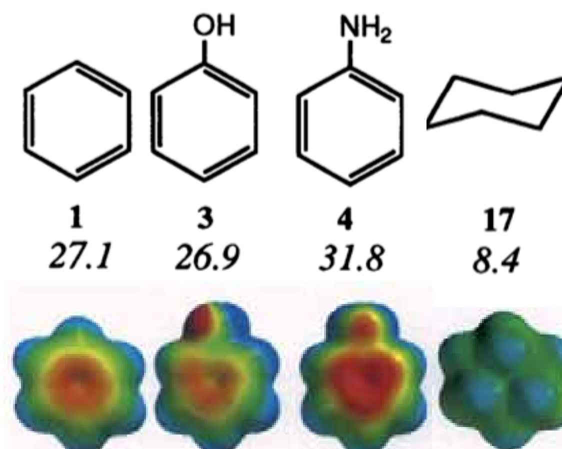


Fig. 102 Molécules étudiées : 1 = benzène, 3 = phenol, 4 = aniline, 17 = cyclohexane. Les énergies de liaison de ces molécules avec Na^+ sont indiquées en italique en kcal/mol. En bas sont représentées les surfaces de potentiel électrostatique ; rouge = négatif, bleu = positif. Adapté de Mecozzi et al. (1996).

Hydrolyse et autocondensation

Les molécules de tanins sont sujettes à différentes réactions en fonction des conditions du milieu dans lequel elles se trouvent (pH, température, électrolyte). Elles peuvent être dégradées par hydrolyse, ce qui conduit généralement à une diminution de la masse molaire. Elles peuvent au contraire s'autocondenser, c'est-à-dire s'associer entre elles, ce qui au contraire augmente la masse molaire.

Les tanins hydrolysables de grande masse molaire sont facilement dégradés par hydrolyse acide dans l'eau, ou dans des acides dilués, notamment à température élevée. L'eau à 60°C libère déjà des unités d'acide gallique (**Fig. 93**), et l'eau à 100°C libère les acides ellagiques des ellagitanins (**Müeller-Harvey, 2001**).

A chaud et en présence d'acides minéraux forts, comme l'acide sulfurique, chlorhydrique ou nitrique, les tanins condensés peuvent soit se dissocier en catéchine et anthocyanidines, soit s'autocondenser par hydrolyse du cycle C (**Fig. 89**) pour former des phlobaphènes (**Wieland, 2007**). En milieu basique, l'autocondensation peut se produire soit par rupture de la liaison interflavonoïde puis condensation par le carbocation formé, soit par ouverture du cycle C (**Wieland, 2007**). De faibles quantités de silice, d'acide borique ou de chlorure d'aluminium peuvent catalyser cette dernière réaction en milieu basique (**Meikleham et al., 1994, Kaspar et Pizzi, 1996**).

On peut retenir que, d'une manière générale et simpliste, les tanins hydrolysables ont plutôt tendance à se dégrader en composés de faible masse molaire, alors que les tanins condensés ont plutôt tendance à s'associer et former des composés de grande masse molaire. Malgré tout, il est difficile de prévoir quelles réactions vont se produire dans des conditions données, car ces réactions dépendent de la chimie des tanins concernés. Ainsi par exemple, l'autocondensation alcaline catalysée par la silice est beaucoup plus importante pour les tanins de pin ou de noix de pécan que les tanins de quebracho ou mimosa (**Wieland, 2007**).

L'autocondensation des tanins peut conduire dans certains cas à la formation de réseaux tridimensionnels et à une gélification. Elle est mise à profit dans diverses applications, comme par exemple la réalisation de panneaux bois dans lesquels les résines formaldéhydes habituelles sont remplacées par des résines naturelles de tanins (**Wieland, 2007**), ou encore l'élaboration de mousses rigides isolantes à partir de tanins (**Tondi, 2009**). Dans les superplastifiants à base de tanins sulfonatés, l'autocondensation apporte une contribution à la résistance mécanique fraîche du ciment (**Kaspar et Pizzi, 1996**).

Résumé

Les tanins forment une famille très diversifiée de molécules polyphénoliques de tailles variées. Ces molécules contiennent toujours, par définition, des cycles aromatiques. Il existe deux grandes familles de tanins : les tanins hydrolysables qui ont tendance à se dégrader en petites molécules et à libérer des acides gallique ou ellagique, et les tanins condensés qui ont tendance à s'auto-associer et former des réseaux polymères. Les tanins ont une forte affinité avec les protéines, les cations, les minéraux. Ils sont sensibles aux conditions du milieu dans lequel ils se trouvent (pH, température, électrolyte), qui peuvent provoquer diverses réactions d'hydrolyse et d'autocondensation. Ils portent une charge négative dépendante du pH, liée à la déprotonation des groupes -OH et -COOH. Les groupes aromatiques donnent un caractère faiblement polaire aux tanins.

Interactions organo-minérales

Ce chapitre s'attache à décrire les interactions entre les molécules organiques des stabilisants des recettes traditionnelles et la fraction argileuse, au sens granulométrique, de la terre.

Les colloïdes du sol

Les propriétés des colloïdes du sol et leurs interactions ont été amplement décrites dans la thèse de **Anger (2011)**. L'objectif de cette partie est simplement de rappeler les notions nécessaires à la compréhension des mécanismes d'interactions organo-minérales.

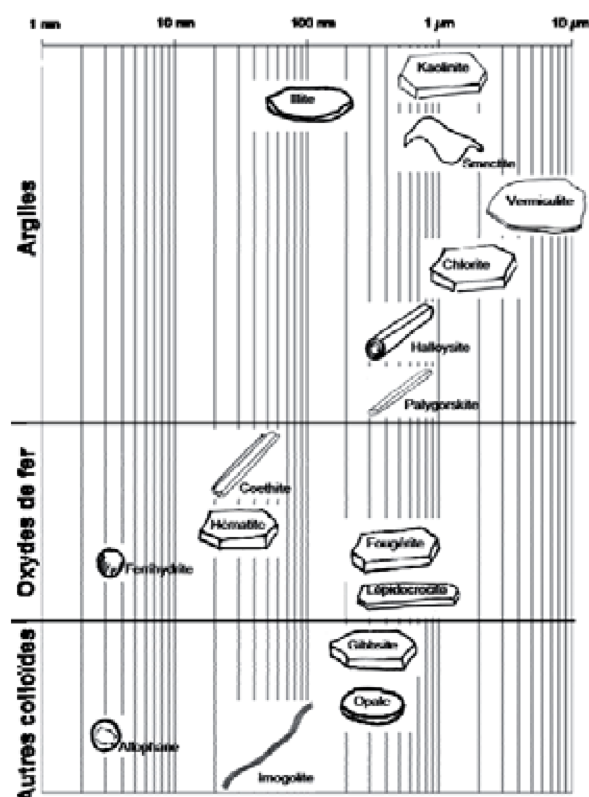


Fig. 103 Représentation schématique de différents colloïdes du sol, classés selon leurs taille (Anger, 2011).

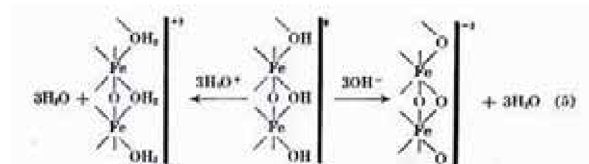


Fig. 104 Représentation schématique de l'origine de la charge de surface de particules d'oxydes de fer. La fixation de protons sur les sites hydroxyles –OH de surface conduit à une charge de surface positive de surface –OH2+. La désorption de protons conduit au contraire à une charge négative de surface O-. D'après Parks et De Bruyn, (1962).

Les surfaces considérées dans cette étude sont celles des plus petits constituants minéraux du sol. Ce sont en majorité des argiles (kaolinite, smectite, illite…), de la silice, des oxydes de fer (goethite, hématite…) et d'aluminium et des fins débris de quartz. Ce sont des particules colloïdales, de taille inférieure à 2 µm, et pouvant, pour modéliser certains phénomènes, être assimilées à des sphères, même si elles présentent des formes variables (plaquettes, fibres, tubes…), (**Fig. 103**).

Dans leur constitution, argiles et oxydes présentent de nombreux points communs.
Tous deux sont formés de cations métalliques (métaux *pauvres* ou *de transition*) entourés d'atomes d'oxygène, ou de groupes hydroxyles s'ils sont en solution. L'arrangement de ces atomes forme des octaèdres ou des tétraèdres selon la valence de l'atome du métal concerné.

Cependant, ils présentent des structures distinctes, et donc des propriétés différentes ce qui a une influence notoire sur leurs interactions avec les macromolécules, comme nous le verrons par la suite.
Seules les argiles présentent sur leurs faces des charges négatives permanentes dues à des substitutions dans le cristal. Les bords ont, comme les oxydes, des charges de surface variables dues à la déprotonation des groupes hydroxyles en fonction du pH (**Fig. 104**).

Les oxydes se caractérisent par leur PCN (Point de Charge Nul), pH auquel la charge de surface est nulle. Globalement, la charge de surface est positive pour un pH inférieur au PCN, négative pour un pH supérieur. De la même manière les bords des argiles, de « type oxyde », ont un PCN, mais pour l'ensemble de la particule, on parle de PIE (Point Isoélectrique), pH pour lequel la charge positive des bords équilibre la charge négative des faces.

Il est plus difficile de modéliser la charge de surface des argiles dont la composition est plus complexe que celle des oxydes. En effet, elles contiennent des atomes de silicium, d'aluminium et parfois d'autres éléments comme le magnésium alors que les oxydes ne contiennent qu'un seul type d'atome métallique (**Fig. 105**).

Les oxygènes de surface, selon leur lien avec les atomes métalliques du cristal (mono-, di- et tricoordinés), présentent une charge différente (**Fig. 106**). La structure cristalline et la morphologie des particules, imposent les proportions des différents groupes hydroxyles de surface.

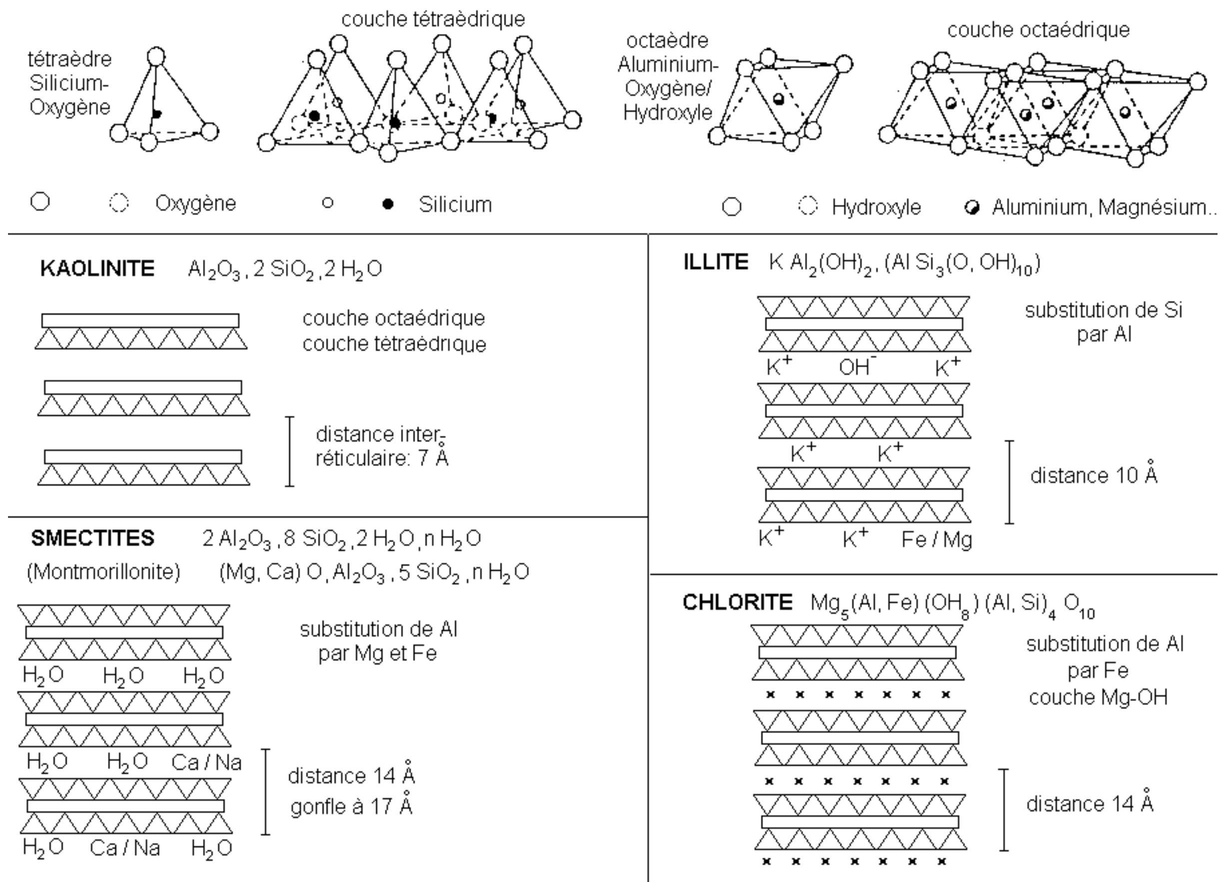


Fig. 105 Composition et structure cristallographique des argiles les plus courantes (http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm).

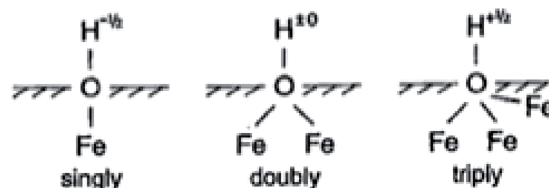


Fig. 106 Charges portées par 3 groupes hydroxyles de surfaces différents mono-, di- et tricoordinés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

La répartition de ces groupes est déterminante puisqu'elle conditionne la capacité de la surface à échanger des protons avec le milieu. Cet échange de protons est donc au cœur des interactions avec l'eau et avec d'autres espèces. Pour les oxydes, il existe des méthodes permettant de modéliser la charge de surface. En revanche, pour les argiles dont les oxygènes de surface peuvent être reliés à différents types de cations, cela est beaucoup plus complexe.

Dans le cas général, les groupes hydroxyles tricoordinés sont les plus acides, au sens de Bronsted : ils ont plus de facilité à céder un proton sous forme d'ion H^+. En outre, plus le métal auquel est relié le groupe hydroxyle est électronégatif (cas des petits atomes à valence élevée), moins le proton est lié à l'hydrogène, donc plus l'acidité du groupe hydroxyle est élevée. La répartition des groupes hydroxyles à la surface donne donc un caractère acido-basique à la surface (**Liu et al., 2000**).

Argiles et oxydes n'ont pas la même affinité avec l'eau. Les argiles, contrairement aux oxydes, sont structurées en feuillets superposés, pouvant s'écarter plus ou moins les uns des autres. Cet écartement, selon la distance interfoliaire, est un paramètre caractéristique des argiles. Entre les feuillets, des molécules d'eau et des ions peuvent venir se glisser entraînant le gonflement des argiles.

En revanche, la couche d'hydratation, couche d'eau à la surface des particules (Fig. 107), est plus épaisse à la surface des oxydes qu'à la surface des grandes faces des argiles, car leur densité de charge est plus élevée et ils constituent des surfaces davantage polaires. Par conséquent, les oxydes minéraux ont plus d'affinité avec l'eau que les argiles. Ils constituent des surfaces structurantes, en opposition aux surfaces des argiles qui sont dites brisantes.

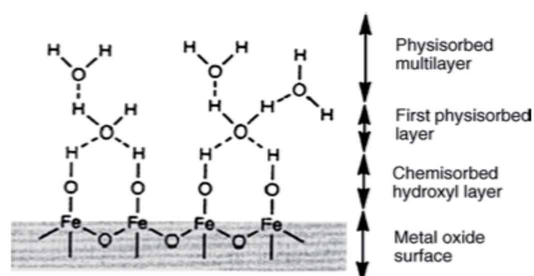
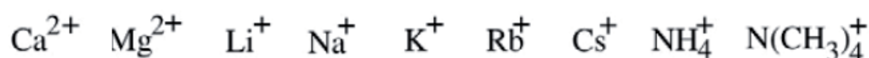


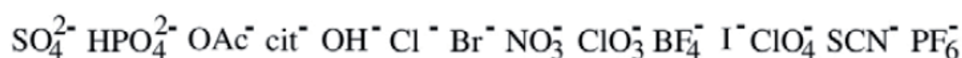
Fig. 107 Représentation schématique de la couche d'eau chimisorbée à la surface des oxydes et des premières couches d'eau chimisorbées, fortement ordonnées et reliées entre elles et à la surface par des liaisons hydrogène. D'après Tsui et al. (2007).

Ceci implique une affinité préférentielle avec certains ions. En effet, les ions sont aussi classés selon leur caractère structurant, suivant la série de Hofmeister, (Fig. 108). Seuls les ions de même nature que la surface, en termes de structuration, pourront s'en approcher suffisamment pour franchir le plan de Helmotz et pénétrer dans la couche compacte de Stern. Il est de même avec des groupes fonctionnels rattachés à des molécules plus grandes, comme des protéines ou autres polymères. Par exemple (Fig. 109), la terminaison d'un macromolécule par une fonction carboxylate interagit beaucoup plus fortement avec des ions kosmostropes (structurants), comme l'ion lithium, ou l'ion sodium (marquant la limite entre les ions brisants et les ions structurants).

HOFMEISTER SERIES

Cations





Anions

kosmotropic chaotropic

Fig. 108 Classement des ions selon la série de Hofmeister. A gauche : les ions structurants (kosmotropes), à droite les ions brisants (chaotropes). D'après Kunz (2010).

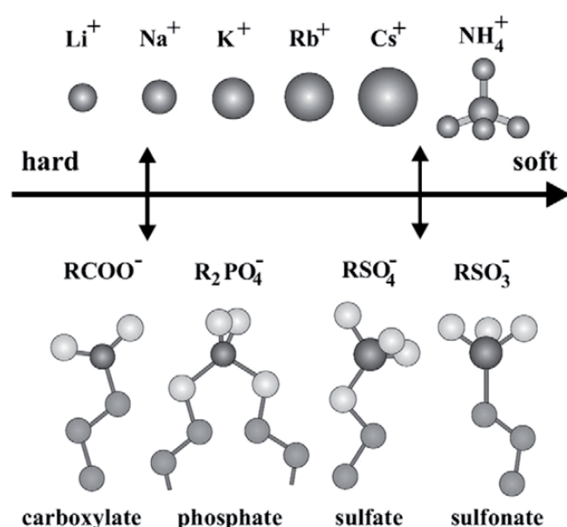


Fig. 109 Les groupes fonctionnels interagissent préférentiellement avec certains ions brisants ou à l'inverse des ions structurants, suivant leur configuration chimique. Le groupe carboxylate a une interaction plus forte avec Li^+ ou Na^+ que des ions brisants (Kunz, 2010)

Les interactions entre colloïdes sont régies par différents mécanismes :

- les interactions électrostatiques (attractives ou répulsives)
- les forces attractives de type van der Waals
- les forces osmotiques
- les forces d'origine entropique.

Selon l'équilibre des forces en présence et les caractéristiques du solvant, les colloïdes en suspension peuvent se trouver dans un état coagulé (floculé) ou dispersé. Les oxydes, plus petits que les argiles, ont la possibilité de venir se fixer à la surface des argiles, créant un système dit hétérocoagulé.

Interactions surface – macromolécule

La compréhension des interactions à l'échelle des particules ouvre des portes sur la compréhension de la stabilisation observée par nos sens tels que le vue et le toucher. L'étude des suspensions argileuses, des milieux dilués, a une correspondance directe avec l'étude des milieux concentrés. Pâte et suspension colloïdale sont très liées et réagissent en parallèle au changement des conditions de l'environnement physique.

L'adsorption de macromolécules sur une surface

Techniques de caractérisation

Des techniques de caractérisation assez simples permettent d'évaluer le degré d'interaction entre une macromolécule et une surface, en mesurant la quantité de polymère adsorbé.

Il existe principalement deux méthodes :

- par dosage : on mesure la quantité de polymères en solution avant et après adsorption. Pour les polysaccharides, on emploie généralement la méthode colorimétrique décrite par Dubois et al. (1956) (les polysaccharides forment un complexe jaune-orangé en présence d'une solution de phénol et d'acide sulfurique concentré).

- par thermogravimétrie : après un traitement thermique visant à détruire la macromolécule fixée à la surface, un calcul de perte de masse évalue la quantité adsorbée. Les résultats se présentent sous la forme d'une isotherme d'adsorption (Fig. 110) où la masse adsorbée par unité de surface spécifique est représentée en fonction de la concentration en polymère.

Pour identifier les liaisons formées, des technologies plus sophistiquées, qui ont connu un fort essor durant ces dernières décennies, sont employées. Les techniques basées sur diffraction de neutrons et d'ondes lumineuses, permettent de décrire plus précisément le comportement des macromolécules aux interfaces, et notamment la manière dont ils s'adsorbent aux surfaces. En général, le principe est le même : le spectre obtenu suite à l'analyse d'un échantillon de substrat (oxyde, argile) recouvert de polymère, connaissant le spectre du polymère seul, permet d'identifier les liaisons créées lors de l'adsorption

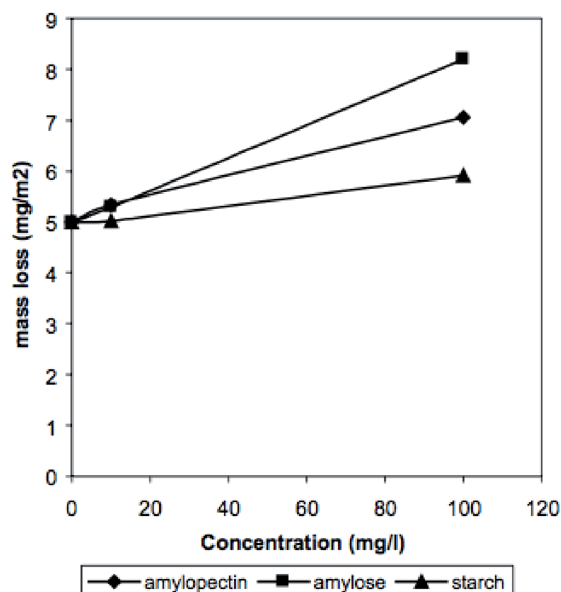


Fig. 110 Isotherme d'adsorption de l'amidon sur du quartz. D'après Pavlovic et Brandao (2003).

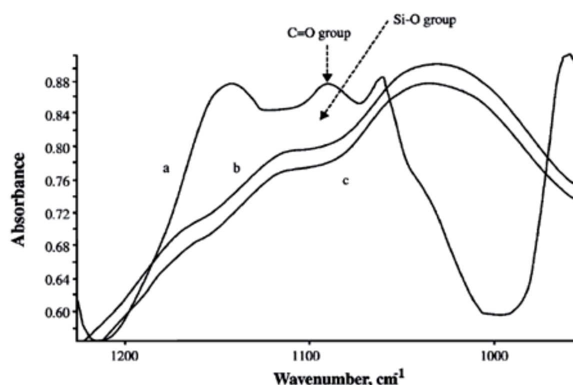


Fig. 111 Spectre DRIFT (a) PEO seul (b) PEO adsorbé sur la smectite (c) smectite floculée à pH 7,5. D'après Mpofu et al. (2004).

Un exemple de spectroscopie DRIFT (*diffuse reflectance infrared Fourrier transform*) est montré sur la Fig. 111 pour l'adsorption d'oxyde de polyéthylène (PEO) sur de la smectite.

Ces liaisons hydrogène sont repérables par des techniques de spectroscopie infrarouge qui identifient les bandes de vibrations des liaisons. Ces bandes de vibration sont propres à chaque type de liaison. Les ponts hydrogènes peuvent être mis en évidence grâce à ce type de technique

Phénomène d'adsorption

Un polymère s'adsorbe sur une surface si l'interaction avec celle-ci est plus favorable, d'un point de vue énergétique, que son interaction avec le solvant dans lequel il se trouve (Netz and Andelman, 2003). Dans un cas non favorable à l'adsorption, on observe une répulsion plus ou moins importante entre macromolécules et les particules en solution.

Tandis que l'adsorption se manifeste par une augmentation de la concentration en polymère au voisinage de la surface, la répulsion se manifeste par une zone de déplétion à la surface de la particule (Fig. 112).

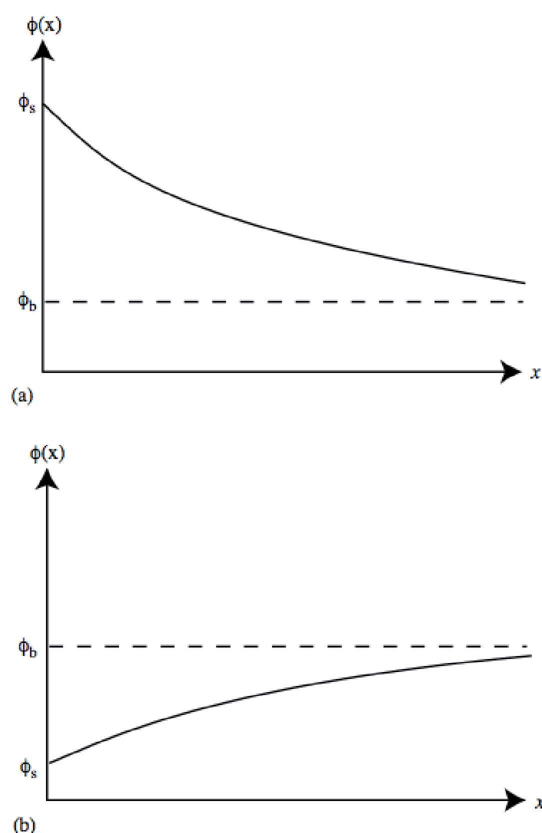


Fig. 112 Profil simplifié de la fraction volumique de monomère en fonction de la distance à la surface du substrat (a) dans le cas d'une adsorption (b) dans le cas d'une déplétion (Netz and Andelman, 2003).

L'adsorption peut se faire selon différentes configurations (Fig. 113). Dans le cas d'un homopolymère, l'adsorption se fait par segments de macromolécules, ceux ayant la plus grande affinité avec la surface, appelés zones d'ancrage (*trains*). Entre deux segments, se forme une boucle (*loop*). Les extrémités de la macromolécule, non liées au substrat, forment deux queues (*tails*).

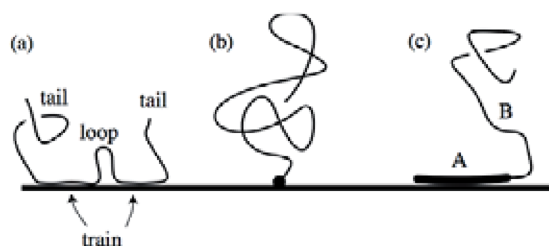


Fig. 113 Représentation schématique des différents modes d'adsorption d'une macromolécule sur une surface. (a) homopolymère, (b) polymère à la terminaison spécifique, (c) copolymère à deux blocs. (Netz and Andelman, 2003).

Selon la force des interactions entre la surface et les polymères en solution, l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée varie. Dans le cas de fortes interactions la chaîne est confinée dans une couche d'épaisseur relativement étroite, nommée B sur la Fig. 114. Lorsque ces interactions sont plus faibles, une partie de la macromolécule se trouve en dehors de B. En effet dans ce cas, la molécule limite le nombre de points de contact avec la surface en formant de larges boucles.

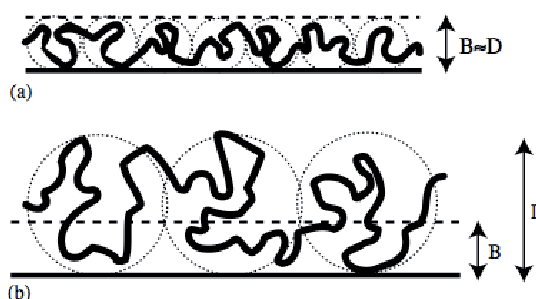


Fig. 114 représentation schématique de l'adsorption d'une macromolécule à la surface d'une surface de potentiel agissant à une distance B, confinée dans une couche d'épaisseur D en fonction de l'intensité du couplage entre la surface et la macromolécule (a) couplage fort (b) couplage faible (Netz and Andelman, 2003).

En théorie, lorsqu'il s'agit d'interactions faibles, l'adsorption est dans la plupart des cas un phénomène réversible. La macromolécule peut se désorber si les conditions du milieu changent. Un changement de force ionique ou de pH modifiant l'état de charge des particules, les interactions pourront être totalement perturbées.

La désorption de la macromolécule peut aussi être provoquée par adsorption compétitive d'une autre espèce en solution. Cependant, si un polymère est solidement adsorbé, il est peu probable que l'ensemble des segments se détachent spontanément en même temps, permettant la désorption de la macromolécule (Gregory et Barany, 2011).

Mécanismes d'interaction

Plusieurs auteurs décrivent les mécanismes régissant le comportement des polymères aux interfaces et plus spécifiquement les interactions entre macromolécules et colloïdes (**Liang et al., 2007 ; Netz et Andelman, 2003 ; Theng, 1982 ; Gregory et Barany, 2011 ; Oliveira, 1997**).

Par mécanisme d'interaction, on entend à la fois la force conduisant à l'attraction (ou à la répulsion) d'une macromolécule vers la surface considérée, et à la liaison qui, le cas échéant, se crée et permet l'adsorption de la macromolécule. Il semble que différents mécanismes puissent agir simultanément, l'un pouvant renforcer l'effet de l'autre (on parlera dans ce cas de *synergie*), même si dans certains cas l'un d'entre eux tend à devenir prédominant.
Les phénomènes décrits par les différents auteurs sont similaires, mais il est difficile de les hiérarchiser, tant ils semblent interdépendants. Sans procéder à une classification, nous nous proposons ici de lister les différents mécanismes répertoriés dans la littérature.

Liaisons van der Waals

La force attractive de van der Waals est une force universelle puisqu'elle agit entre n'importe quelles particules à conditions qu'elles soient suffisamment proches. Elle permet de maintenir une macromolécule « collée » à la surface une fois que celle-ci est suffisamment proche.

Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène, interactions faibles qui s'établissent entre un atome d'hydrogène et un autre atome suffisamment électronégatif, comme l'oxygène, jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption de macromolécules à la surface des colloïdes minéraux. En effet, ceux-ci sont couverts de groupes hydroxyles et sont donc très polaires. Les macromolécules le sont plus ou moins selon leur composition, mais il suffit qu'elles possèdent quelques groupes caractéristiques polaires pour être partiellement adsorbées.

Donneur - accepteur d'électrons

Macromolécule et surface peuvent avoir une affinité particulière en raison de leur caractère acido-basique au sens de Lewis, c'est à dire leur capacité à échanger des électrons. Une macromolécule acide s'adsorbe préférentiellement sur une surface basique, et inversement.

Certains émettent l'hypothèse selon laquelle ce mécanisme serait prépondérant dans les interactions entre polysaccharides et minéraux (**Laskowski, 2007 ; Liu et al., 2000**). Le mécanisme est représenté sur la **Fig. 115** pour le cas d'une dextrine mais peut être généralisé au cas des sucres complexes. La surface minérale libère un groupe hydroxyle et chacun des deux groupes hydroxyles du sucre libère un proton, permettant la formation du complexe. Plus les hydroxyles de la surface minérale sont basiques, plus la liaison formée est forte. Selon les cas on observera donc la formation de simples liaisons hydrogène ou de liaisons covalentes .

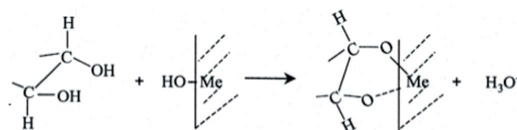


Fig. 115 Mécanisme d'adsorption d'une dextrine à la surface d'un minéral par interaction acide-base. Cas d'une surface basique : complexation (Liu et al., 2000).

Interactions électrostatiques

Il s'agit d'interactions fortes et à longue distance qui interviennent dans le cas où les particules considérées sont chargées. La particularité de ces interactions est qu'elles peuvent, suivant le signe des particules, agir dans le sens de l'attraction ou de la répulsion selon la charge des particules et qu'elles sont donc fortement dépendantes des conditions du milieu (pH, force ionique).

Oliveira (1997) parle aussi de répulsion électrostatique pour décrire le phénomène de répulsion osmotique dû à l'augmentation locale de pression liée au recouvrement des atmosphères de contre ions qui entourent les particules chargées.

Pont ionique

Malgré la répulsion électrostatique, le rapprochement de surfaces et de polymères chargés et de même signe peut avoir lieu par le biais d'ions de charge opposée qui créent un pont ionique entre les particules. Ce mécanisme est décrit sous le nom de *ion bridging* (**Oliveira, 1997**). Dans le cas de surfaces négatives et de certains polyélectrolytes anioniques, les ions multivalents, comme Mg^{2+} et Ca^{2+} sont particulièrement efficaces car ils se lient facilement aux groupes carboxyliques (plus facilement qu'aux groupes hydroxyles qui ont un pKa plus élevé). Ces ions doivent être présents en concentration suffisante, de l'ordre de quelques mM (**Gregory et Barany, 2011**).

Interactions hydrophobes

Comme leur nom l'indique, les interactions hydrophobes se produisent entre des composés de nature hydrophobe, c'est-à-dire non chargés et non polaires. Il peut d'agir de composés hydrophobes ou amphiphiles : leur sites les plus hydrophobes interagissent entre eux.

Ces interactions sont de nature entropique. L'enthalpie de liaison entre composés hydrophobes est négligeable ; ce sont des forces entropiques qui conduisent ces composés à s'éloigner des molécules d'eau et à s'associer à d'autres surfaces hydrophobes par des liaisons van der Waals, une fois les particules suffisamment proches.

Ce type d'interaction est d'autant plus attractif que l'énergie de surface des molécules est faible et que celle du solvant est élevée (**Van Oss et al, 1986 ; Keiluweit et Kleber, 2009**)

Les composés phénoliques comme les tanins sont particulièrement sujets à ce type d'interactions, les cycles aromatiques étant par nature neutres et faiblement polaires (**Keiluweit et Kleber, 2009 ; Charlton, 2002 ; Giannakopoulos et Deligiannakis, 2011**).

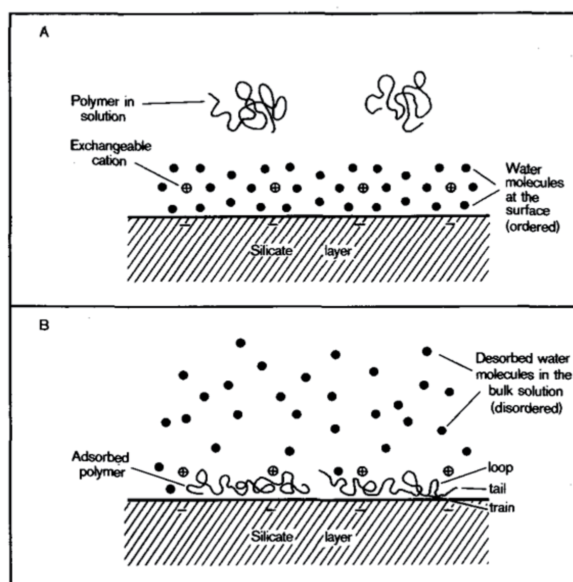


Fig. 116 Adsorption d'un polymère neutre : la desorption de nombreuses molecules d'eau de la surface de l'argile permet un net gain d'entropie. La macromolecule passe d'une conformation de pelote statistique à une conformation plus étirée en s'approchant de la surface (Theng, 1982).

Ce mécanisme permet aussi d'expliquer l'adsorption d'un polymère neutre sur une surface de type argile (**Oliveira, 1997 ; Breen, 1999**). Il a notamment été décrit pour l'adsorption de polyéthylène-glycol (PEG) à la surface de montmorillonite (**Theng, 1982**) et de polyvinylalcohol (PVA) à la surface de bentonite (**İşci et al., 2004**), où l'adsorption est très importante puisqu'elle à lieu même entre les feuillets.

La **Fig. 116** illustre le mécanisme : en s'adsorbant à la surface, la macromolécule se déploie et libère les molécules d'eau qui étaient attachées à la surface, provoquant un gain d'entropie.

Pression d'hydratation

Les forces répulsives d'hydratation (connues aussi sous le nom de pression de solvatation) sont des interactions à très courte distance due à l'énergie nécessaire pour transférer les molécules d'eau de la couche d'hydratation des particules vers le solvant, lorsque deux particules se rapprochent. Elles s'opposent donc au rapprochement des macromolécules et des surfaces. Ce phénomène peut être mis en évidence indirectement en comparant des échantillons de minéraux et biopolymères en milieu aqueux avec des échantillons similaires soumis à évaporation de l'eau. **Kaal et al. (2007)** ont mesuré la quantité de molécules de tanins adsorbées sur du quartz. Ils ont remarqué que l'étape d'évaporation de l'eau permet à plus de molécules tanniques de se fixer sur les particules de quartz. Autrement dit, en présence d'eau, l'adsorption des tanins est gênée par la présence de molécules d'eau sur la surface minérale. Cette couche d'hydratation provoque donc une répulsion des tanins en solution.

Liaison cation-π

Des ions peuvent se lier à des cycles aromatiques par une interaction spécifique : la liaison cation-π. Elle a été mise en évidence en 1981 par Kebarle, qui a mesuré des énergies de liaison relativement fortes en phase gazeuse (**Dougherty, 2007**). Même si l'énergie d'interaction est plus faible dans l'eau pure qu'en phase gazeuse à cause de la compétition avec l'énergie de solvatation des cations, cette liaison cation-π intervient dans l'adsorption de polyphénols sur des surfaces minérales (**Keiluweit et Kleber, 2009**).

La liaison cation-π est régie avant tout par une composante électrostatique, mais comporte également une composante de Van der Waals et une composante polaire. La composante électrostatique résulte du moment quadrupôle du cycle aromatique. En effet, même si le cycle est globalement neutre, la résultante des 6 dipôles individuels autour du cycle induisent une légère composante électrostatique négative ou positive des faces, ce qui donne au cycle un caractère donneur ou accepteur d'électrons (**Mecozzi et al., 1996**). La **Fig. 117** montre l'exemple du benzène, donneur d'électrons, et celui de l'hexafluorobenzène, accepteur d'électrons. Dans le cas des tanins, les unités aromatiques sont du type donneur d'électrons.

La conséquence de ce moment quadrupôle est qu'il peut interagir avec des cations, qui viennent se fixer au centre d'une face du cycle, comme le montre la Fig. 118. Les distances d'interaction mises en jeu sont très courtes, de l'ordre des distances mises en jeu pour les interactions de Van der Waals, ce qui est très différent des interactions électrostatiques classiques entre un ion et un dipôle permanent (Ma et Dougherty, 1997).

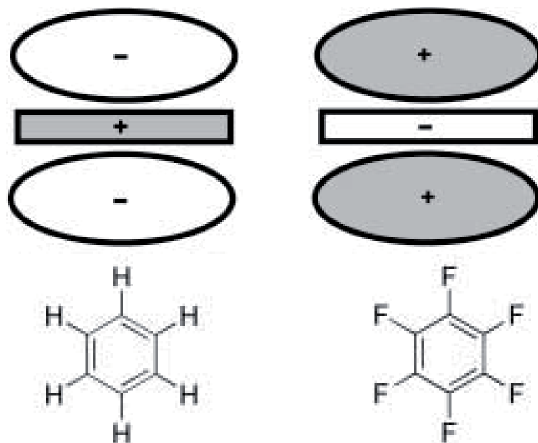


Fig. 117 Représentation schématique des moments quadrupoles du benzène (à gauche) et de l'hexafluorobenzène (à droite). Le premier est un donneur d'e-, le second un accepteur d'électron (Meyer et al., 2003).

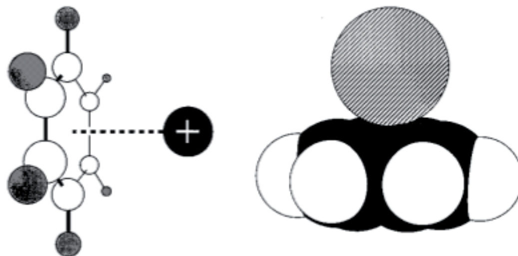


Fig. 118 Schéma de l'interaction cation-π: (à gauche) un cation générique se positionne sur le benzène, le long de la normale au plan formé par les 6 atomes C, et (à droite) un modèle spatial du complexe K+-benzène dans sa géométrie optimisée, montrant le contact essentiellement du type Van der Waals entre les deux (Ma et Dougherty, 1997).

Tous les types de cations peuvent être impliqués dans ce type de liaison, mais les plus hydrophobes auront plus d'affinité avec les cycles aromatiques hydrophobes (Dougherty, 2007). Cela concerne surtout les ions métalliques alcalins et cations organiques, mais pas (ou peu) les ions métalliques de transition (ex : Fe, Ni, Cu, ...). Les complexes formés avec ces derniers relèvent d'autres mécanismes avec liaisons covalentes (Ma et Dougherty, 1997).

Facteurs influençant l'adsorption

pH et force ionique

Le phénomène d'adsorption résulte de l'équilibre entre l'attraction et la répulsion électrostatiques :

- l'attraction électrostatique entre la surface et le polymère permet aux macromolécules de se rapprocher de la surface ;
- la répulsion électrostatique entre les monomères permet le déploiement des chaînes et favorise l'adsorption.

Les variations des conditions du milieu (pH et de force ionique) impactent fortement l'état de charge du polymère et de la surface, et par conséquent, la manière dont se font ces interactions électrostatiques, à savoir :

- le potentiel attractif entre surface et polymère
- la conformation du polymère adsorbé
-

Si l'adsorption a lieu, le système adoptera une configuration dépendant fortement des conditions du milieu. La Fig. 119 montre l'adsorption d'un polymère (PAM) dans sa version anionique et cationique adsorbé à la surface d'une kaolinite à différents pH : acide, neutre et basique. On remarque d'une part que la couche de polymère adsorbée est plus ou moins dense selon les conditions du système : le PAM anionique est mieux adsorbée sur la kaolinite à pH acide car celle-ci est positive, tandis que l'inverse est adsorbée pour le PAM cationique.

pH	For anionic flocculant PAM-A	For cationic flocculant PAM-C
2.3		
6.4		
10.95		

Fig. 119 Illustration d'un polymère anionique (à gauche) et cationique (à droite) adsorbé à al surface d'une kaolinite à différents pH. La kaolinite se charge négativement à mesure que le pH augmente. Adapté de Besra et al., 2004.

D'autre part, le polymère adsorbé, bien qu'il reste en conformation de pelote statistique, est plus ou moins déployé selon le pH (le PAM anionique est plus déployé à pH basique, tandis que le PAM cationique est plus déployé à pH acide).

La modification de la force ionique a un effet similaire sur la conformation des macromolécules adsorbées. Manghi (2002) montre l'existence de deux régimes selon l'équilibre des forces en présence. A faible force ionique (régime « champignon », Fig. 120), la force élastique prédomine, les chaînes sont regroupées proche de la surface. A force ionique élevée, la pression osmotique l'emporte et maintient les chaînes perpendiculaires à la surface.

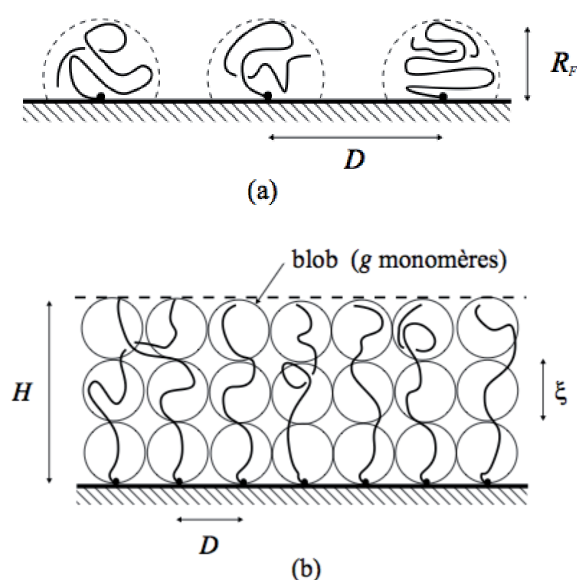


Fig. 120 Configurations d'un polymère en fonction de la pression osmotique (a) régime "champignon" à force ionique faible (b) régime "brosse" à force ionique élevée (Manghi, 2002).

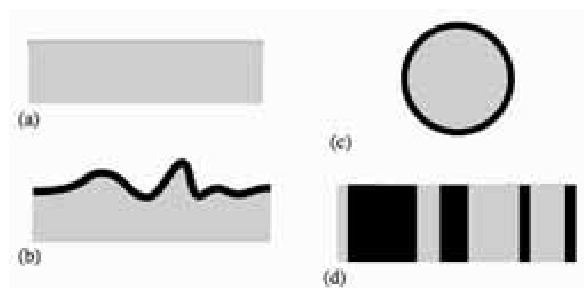


Fig. 121 Différents type de substrats (a) surface modèle, plane et homogène (b) surface rugueuse (c) surface sphérique, de type colloïde (d) surface plane mais chimiquement hétérogène, d'après Netz and Andelman (2003).

Type de surface

Plusieurs caractéristiques de la surface pouvant influencer la manière dont les polymères s'y adsorbent, ont été évoquées : la surface peut être chargée ou non, polaire ou apolaire, brisante ou structurante, etc. D'autres caractéristiques, liées à l'échelle mésoscopique, sont aussi à prendre en compte. Les surfaces diffèrent quant à leur homogénéité, leur rugosité, leur rayon de courbure, etc. Différents types de substrats sont représentés sur la Fig. 121.

Une surface colloïdale, de type argile ou oxyde, présente un certain relief (toutes les surfaces sont rugueuses suivant l'échelle à laquelle on les observe) et une certaine hétérogénéité au niveau de la composition chimique (substitutions dans le cristal, différents types de groupes hydroxyles, etc.).

De plus, selon la taille relative des macromolécules et des colloïdes considérés, la surface des minéraux va paraître plus ou moins courbée. Si un oxyde sera vu comme un une surface presque plane par une molécule de tanin, il paraîtra au contraire être une petite bille à côté d'une longue chaîne de polysaccharide. Ces considérations géométriques ont des conséquences sur les interactions entre surface et macromolécules. Un substrat pouvant être assimilé à une sphère, est *a priori* défavorable à l'adsorption de chaînes longues et fortement chargées (plier un polymère chargé pour le faire adhérer à la surface d'une sphère demande beaucoup d'énergie) (Netz and Andelman, 2003).

Par contre, les forces de van der Waals sont moins fortes dans le cas de l'interaction entre deux plans que entre un plan et une sphère car l'énergie d'interaction est inversement proportionnelle à la distance (et non pas au carré de la distance comme c'est le cas entre deux plans infinis) (Oliveira, 1997).

En conclusion, il faudra toujours considérer les surfaces dans leur complexité, dans leur hétérogénéité et leur irrégularité alors que, pour simplifier, on parlera toujours de surfaces.

Conséquences des interactions

Les propriétés rhéologiques du mortier à enduire dépendent fortement de l'état, coagulé ou dispersé, du liant argileux au moment de la mise en oeuvre de l'enduit. Comme nous allons le voir, les interactions entre macromolécules et colloïdes peuvent modifier cet état de dispersion et jouent donc un rôle déterminant.

Répulsion stérique

Dans le cas d'une forte affinité entre surface et macromolécules, et pour des concentrations importantes en polymères, il est possible les macromolécules recouvrent entièrement la surface des colloïdes et génèrent une sorte d'encombrement. Ils se repoussent par effet stérique. La suspension est plus stable : les colloïdes ne peuvent plus se rapprocher suffisamment pour se lier sous l'effet des forces de van der Waals et floculer. (**Liang et al., 2007 ; Oliveira, 1997**).
Si les macromolécules sont chargées, il y aura aussi une répulsion électrostatique entre macromolécules. On parlera alors d'effet électrostérique. C'est ce phénomène qui est mis à profit par les molécules « peignes » utilisées comme les superplastifiants pour béton de ciment (**Anger, 2011**).

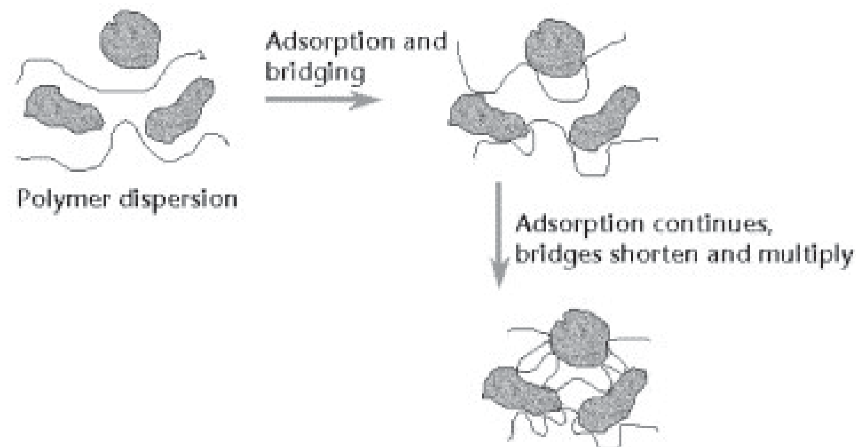


Fig. 122 Mécanisme de floculation par pont (Pearse, 2003)

Floculation par pont

Mécanisme et paramètres

En s'adsorbant à la surface de plusieurs colloïdes, un polymère peut provoquer leur floculation. Il s'agit du phénomène de floculation par pont (*bridging flocculation*, Fig. 122). Les macromolécules sont progressivement incorporées aux flocs d'argile, en commençant par s'adsorber aux plaquettes situées à l'extérieur de l'agrégat et en atteignant petit à petit les plaquettes situés au cœur de celui-ci. Pour cela, les agrégats subissent une sorte de cycle : ils se cassent et se reforment continuellement (**Labille et al., 2003, 2005**). Même si les agrégats formés de cette manière n'atteignent pas systématiquement une taille supérieure aux agrégats formés par ajout de l'électrolyte seul, ils sont plus solides en présence de macromolécule car leur cohésion est plus importante (**Labille et al., 2005**).
La Fig. 123 représente différents états possibles pour un système eau/argile/polymère. L'état final du système dépend de la concentration relative des colloïdes et des polymères. En augmentant la concentration, on peut passer de la floculation par pont à la répulsion stérique.

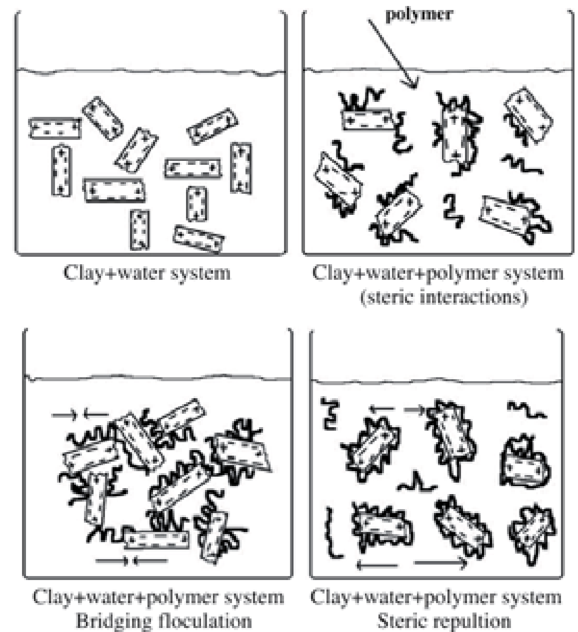


Fig. 123 Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère non ionique par des particules d'argile en fonction de la concentration de polymère. En bas à gauche : floculation par pont, en bas à droite : répulsion stérique. (İşci et al., 2004).

Pour provoquer la floculation par pont, il existe une concentration en polymère optimale, qui est proportionnelle à la surface totale de substrat et donc à leur concentration. Bolto et Gregory (2007) conseille un dosage de 1 mg de polymère pour 1 g de substrat. Il s'agit uniquement d'un ordre de grandeur, car cela dépend du substrat (de sa surface spécifique, notamment) et du polymère (masse moléculaire et densité de charge, dans le cas d'un polyélectrolyte). L'auteur préconise, pour une floculation optimale, l'utilisation de polymères de grande masse moléculaire et de densité de charge modérée.
Le Tab. 11 représente, pour une même argile, la taille finale des flocs formés en fonction du type de polymère, ici des polysaccharides sur des argiles (montmorillonite).

Polysaccharide	r(µm/s)	$D50_f$ (µm)
Dextran	1.4	140
MWAP71	0.5	Réversible
Rhamsan	1.2	260
Xanthan	4.3	158
RMDP17	4.6	144
YAS34	11.0	213
Succinoglycan	15.9	335

Tab. 11 Taux de floculation (r) et diamètre final des agrégats à t=10000, pour différents polysaccharides. Seul le Dextran et le MWAP71 ne portent pas de groupe fonctionnel acide carboxylique. D'après Labille et al. (2005).

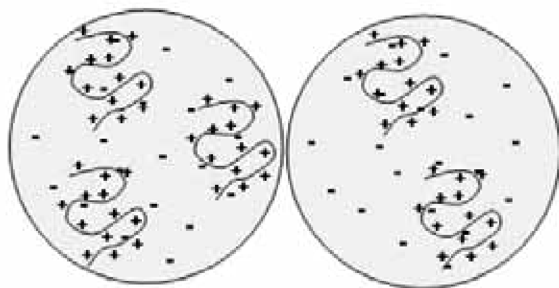


Fig. 124 Floculation par neutralisation des charges colloïdes anioniques par des polyélectrolytes cationiques. Bolto et Gregory (2007).

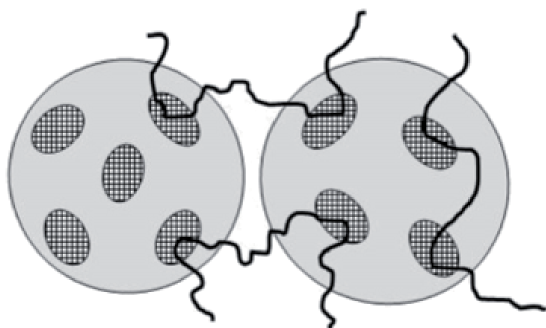


Fig. 125 Floculation par adsorption de polymères anioniques par l'intermédiaire de *patches* cationiques. Bolto et Gregory (2007).

Effet de la force ionique sur la floculation

Plusieurs auteurs ont montré que la présence d'un électrolyte améliore considérablement le phénomène de floculation de polysaccharides à la surface des argiles (Labille et al., 2005 ; Theng, 1982 ; Fuller et al., 1995 ; Fleer et Lyklema, 1974). En réduisant la répulsion électrostatique entre les plaquettes d'argile et donc la distance qui les sépare, la présence d'un électrolyte permet de favoriser l'adsorption de macromolécules à la surface des argiles et la formation d'agrégats. Ainsi les sels métalliques hydrolysables jouent le rôle d'initiateur de la floculation par pont.

En définitive la floculation par pont dépend de nombreux facteurs : nature chimique de la surface des particules, masse moléculaire, densité de charge des macromolécules. Mais le facteur le plus important reste la nature de l'interaction polymère - surface et la conformation du polymère adsorbé.

Autres mécanismes de floculation

D'autres mécanismes de floculation par adsorption de polymères sont à considérer.
L'adsorption de polyélectrolytes de charge opposée à celle des particules peut aussi conduire à la floculation simplement par neutralisation des charges : la diminution voire l'annulation de la répulsion électrostatique conduit à la coagulation des particules (Bolto et Gregory, 2007). Contrairement au cas de la floculation par pont, les macromolécules sont ici adsorbées sur un seul colloïde à la fois (Fig. 124).
D'après Kleimann et al. (2005), la concentration en polymère doit être calculée de manière à ce que, une fois l'ensemble des macromolécules adsorbées, le potentiel zêta des colloïdes soit proche de zéro. Les polymères à densité de charge élevée et faible masse moléculaire, très courts et très chargés, sont les plus adaptés pour ce mode de floculation : ils s'adsorbent bien à plat sur la surface et ne créent pas de pont entre les colloïdes.

Un autre mécanisme possible (Fig. 125) : la formation d'îlots (ou *patch*) positifs à la surface de colloïdes négatifs (le cas inverse est possible théoriquement, mais on le rencontre plus rarement). Cela survient, lorsqu'un polymère cationique à haute densité de charge est adsorbé sur une surface négative peu chargée. Il est physiquement impossible que tous les sites d'adsorption de la surface soient neutralisés, car ils sont en moyenne plus espacés que les entités positives des polymères. Par conséquent, même si la surface est globalement neutre, elle présente des îlots chargés positivement au milieu d'une surface non recouverte, chargée légèrement négativement.

L'attraction entre les îlots positifs et les zones négatives de deux colloïdes peut conduire à leur floculation.

Ce mécanisme ne conduit pas à la formation de flocs aussi solides que ceux produits par la floculation par pont, mais ils sont en général plus solides que ceux produits par simple neutralisation des charges. De plus, après détérioration sous l'effet de forces de cisaillement, les flocs formés par ce mécanisme de *patch* se reforment plus rapidement que ceux produits par floculation par pont (**Yoon and Deng, 2004**).

Ces mécanismes d'adsorption semblent pouvoir expliquer la floculation des oxydes. En revanche, pour les argiles dont les faces peuvent porter, en fonction des conditions du milieu, une charge différente de celle des bords, la modélisation est plus complexe.

Exemples détaillés

Interactions amidon - minéraux

La nature des interactions entre l'amidon et les minéraux (argiles ou oxydes) est largement étudiée et décrite dans de nombreuses publications. Les domaines d'études concernés sont principalement :

- le traitement de l'eau : des polysaccharides dérivés notamment du chitosan ou de l'amidon sont utilisés comme agents floculants ou coagulants pour séparer les polluants comme les métaux lourds (**Crini, 2005**) ;

- l'industrie minière : de nombreux polysaccharides, comme l'amidon, la gomme de guar et la cellulose, sont utilisés comme agents de flottation déprimants ou dispersants pour séparer les minéraux (**Ma and Bruckard, 2010 ; Laskowski et al., 2007**) ;

- la science du sol : le phénomène naturel de stabilisation des particules minérales par les polysaccharides produits par les bactéries présentes dans le sol suscite l'intérêt de nombreux chercheurs. Ces polysaccharides dits EPS (*Extra-Cellular Polysaccharides*) s'adsorbent sur des oxydes (par exemple TiO_2, AL_2O_3, SiO_2) (**Jucker et al., 1997**) et sur des argiles, notamment la montmorillonite (**Labille et al., 2005**) ;

- l'industrie papetière : il existe une interaction entre des polysaccharides, comme l'amidon et la carboxyméthylcellulose, utilisés comme adjuvants et les minéraux employés comme pigments, ou la kaolinite qui compose le papier (**Sandås and Salminen, 1991**) ;

- le développement de nouveaux matériaux composites : des biopolymères comme l'amidon ou la cellulose sont associés à des nano particules d'argile (**Azeredo, 2009**).

Interactions amidon - oxydes

Les molécules d'amidon sont capables de s'adsorber à la surface de particules minérales et de provoquer leur floculation. Ce phénomène est souvent observé en solution alcaline, à un pH auquel les chaînes sont solubilisées. L'amidon se fixe sur des sites spécifiques à la surface des minéraux, qui sont en nombre limité. Il existe donc un maximum d'adsorption : au-delà d'une certaine concentration, la surface est saturée et la quantité d'amidon adsorbée se stabilise, comme le montre la Fig. 126.

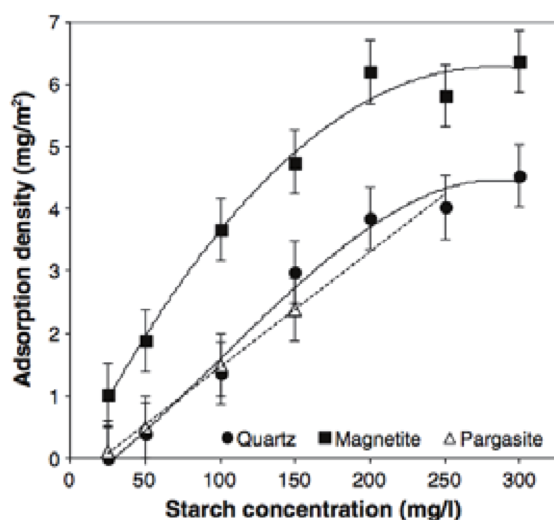


Fig. 126 Densité d'adsorption de l'amidon sur différents minéraux (quartz, magnétite, pargasite) en fonction de la concentration initiale en amidon (Filippov et al., 2013).

Mécanisme

Le mécanisme le plus évident pour expliquer l'adsorption de l'amidon sur des surfaces minérales, comme l'oxyde de fer, est la liaison hydrogène. Même s'il s'agit d'une liaison faible, cela pourrait suffire à créer une attraction suffisante, vu les nombreux groupes hydroxyles présents sur les macromolécules d'amidon et sur les oxydes. Les interactions électrostatiques jouent un rôle mineur mais intervient puisque la quantité d'amidon adsorbé varie en fonction de la densité de charge à la surface des minéraux étudiés.

Cependant, plusieurs éléments tendent à montrer qu'un couplage plus fort se produit entre l'amidon et les surfaces des oxydes : l'anneau des unités de α-D-glucopyranose subissent une déformation importante, et un retour à pH neutre ne suffit pas à séparer le polysaccharide adsorbé. Le mécanisme d'adsorption par complexation chimique doit donc être envisagé (Weissenborn et al., 1995).

Ainsi, plusieurs auteurs proposent, pour expliquer l'adsorption d'amidon sur de l'hématite, un modèle dans lequel l'extrémité des chaînes d'amylose et d'amylopectine forme un complexe avec l'hématite, comme représenté sur la Fig. 127. Les groupes hydroxyles de la molécule d'amidon impliqués dans la formation du complexe sont OHI et OHII. Situés proche de l'oxygène hétérocyclique (O*), ce sont en effet les plus susceptibles d'interagir, car les plus polarisés. La distance entre deux atomes de fer du cristal (2.85Å) est semblable la distance séparant les atomes OI et OII de la molécule d'amidon, ce qui rend aisée la réaction de complexation (Pavlovic et Brandao, 2003 ; Ravishankar et al., 1995).

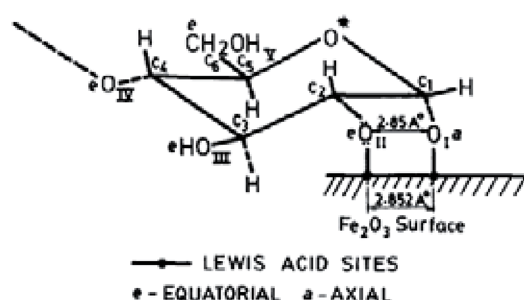


Fig. 127 Réaction de complexation entre l'extrémité d'une molécule d'amidon et les ions fer à la surface d'un cristal d'hématite (Ravishankar et al., 1995).

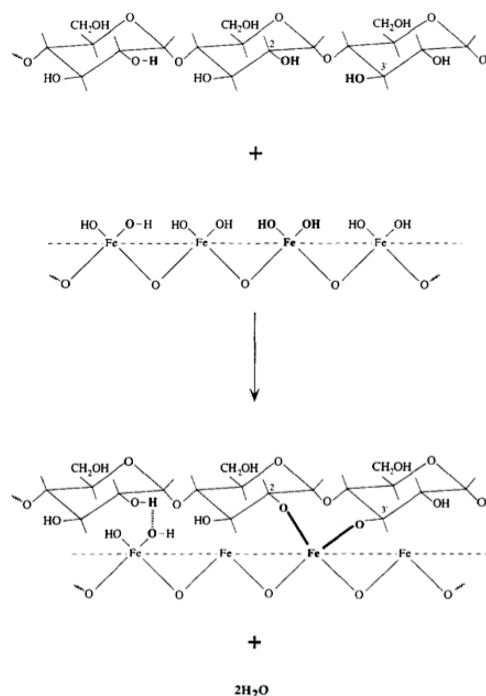


Fig. 128 Liaisons covalentes (traits continus) et liaisons hydrogène (pointillets) entre une molécule d'amidon et les ions fer à la surface d'un cristal d'hématite (Weissenborn et al., 1995).

Un autre mécanisme d'interaction entre amidon et hématite est proposé par Weissenborn et al. (1995) qui considère que l'ensemble de la chaîne réagit avec la surface (pas seulement les extrêmités) et envisage simultanément deux mécanismes : pont hydrogènes et complexation chimique (Fig. 128).

Filippov et al. (2013) a étudié l'adsorption d'amidon à la surface d'une amphibole, la pargasite (silicates de Fe-Mg-Al). D'après lui, l'adsorption d'amidon, par complexation de l'extrémité des chaînes d'amylose et d'amylopectine, est généralisable à tous types d'oxydes métalliques, par le mécanisme représenté sur la Fig. 129. La complexation se fait entre les atomes métalliques de surface et les groupes hydroxyles de l'amidon les plus polarisés (OHI et OHII), tandis que de simples ponts hydrogène se font entre les autres groupes hydroxyles de l'amidon et les différentes espèces générées par l'hydrolyse à la surface de l'oxyde.

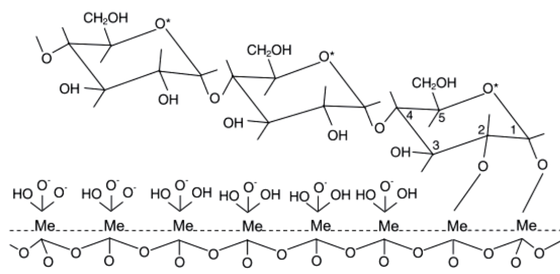


Fig. 129 Complexation entre l'amidon et la surface d'un oxyde d'un métal générique "Me". D'après Filippov et al. (2013).

Selon Schulz et Cooke (1953), l'amylose a, a priori, une meilleure capacité d'adsorption sur les minéraux que l'amylopectine. Pavlovic et Brandao (2003) n'a pas observé de différence d'adsorption sur l'hématite. En revanche, l'amylose semble beaucoup mieux s'adsorber sur le quartz, comme représenté sur la Fig. 130. D'après lui, l'amylose, non ramifiée, est plus flexible que l'amylopectine, et sa conformation de pelote statistique (il travaille à pH 10.5) lui permet de se replier une fois adsorbée et d'atteindre ainsi de fortes densité d'adsorption.

Cependant, d'autres auteurs remarquent que l'adsorption sur l'hématite le quartz est plus importante pour l'amylopectine que pour l'amylose. En effet, si le mécanisme adopté est celui de la Fig. 127, l'amylopectine ayant d'avantage d'extrémités de chaîne que l'amylose, celle-ci aura davantage de facilité à s'adsorber (Khosla et al., 1984). Il est aussi possible que les macromolécules d'amylose et d'amylopectine soient liées entre elles par liaison hydrogène, en raison de leur concentration élevée à l'approche de l'interface, et qu'elles s'adsorbent simultanément, créant une certaine synergie, comme décrit par Weissenborn (1996).

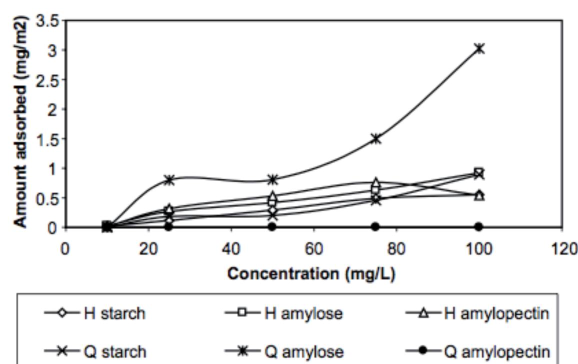


Fig. 130 Comparaison de l'adsorption de l'amylose et de l'amylopectine sur du quartz (Q) et de l'hématite (H) (Pavlovic et Brandao, 2003).

D'un point de vue de la conformation, on peut envisager que l'amylopectine, plus ramifiée et donc plus rigide, soit légèrement plus déployée que l'amylose, tout en gardant sa configuration de pelote statistique en milieu basique (Banks et al., 1972).

Dépendance pH et force ionique

L'influence du pH sur l'adsorption des macromolécules d'amidon à la surface de l'hématite a été décrite par Weissenborn (1996) qui a montré que la densité d'adsorption est maximum à pH 10.5 environ (Fig. 131).

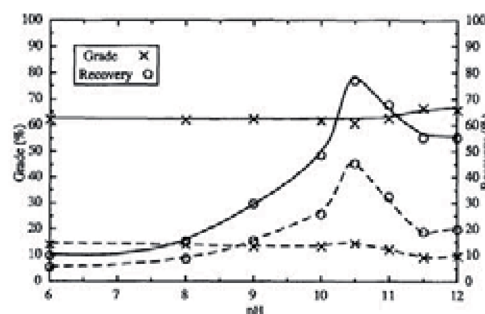


Fig. 131 Effet du pH sur le taux d'adsorption et le recouvrement d'hématite (trait continu) et de kaolinite (pointillés) par l'amylopectine (Weissenborn, 1996).

Le PCN de l'hématite est situé entre 7 et 9,5. Au delà de ce pH, ses charges deviennent majoritairement négatives. Par conséquent, à mesure que le pH augmente, il y a une répulsion électrostatique entre les macromolécules d'amidon et l'hématite (et entre les macromolécules elles-mêmes), qui va a l'encontre du phénomène d'adsorption. Cependant, à pH basique, tout en gardant leur conformation de pelote statistique les chaînes d'amidon se déploient légèrement et ont donc plus de facilité à s'adsorber. Il y a donc un compromis qui s'opère entre ces deux phénomènes, de manière à ce qu'à pH10.5, l'adsorption soit maximum. Le même phénomène est observé pour la kaolinite.

Résumé

L'amidon s'adsorbe à la surface de l'hématite provoquant sa floculation par pont. Ce phénomène est généralisable à l'ensemble des oxydes métalliques. Cette adsorption a lieu à pH alcalin, lorsque les chaînes d'amylose et d'amylopectine sont solubilisées. L'amidon et l'oxyde sont alors chargés négativement, mais plusieurs mécanismes agissant en synergie parviennent à contrer le phénomène de répulsion électrostatique. Une complexation se fait en bout de chaîne (création de liaisons covalentes), et le reste de la macromolécule est maintenu proche de la surface par liaisons hydrogène.

L'adsorption maximum sur l'hématite est observée à pH 10,5, pH auquel un compromis se fait entre deux phénomènes agissant en sens contraire : répulsion électrostatique et déploiement des chaînes.

Il est difficile de trancher entre l'adsorption préférentielle de l'amylose et de l'amylopectine, car des résultats contradictoires ont été observés. L'interprétation la plus probable est que l'amylopectine soit adsorbée plus facilement (plus d'extrémités de chaîne), et qu'elle attire avec elle l'amylose, liée par liaisons hydrogène.

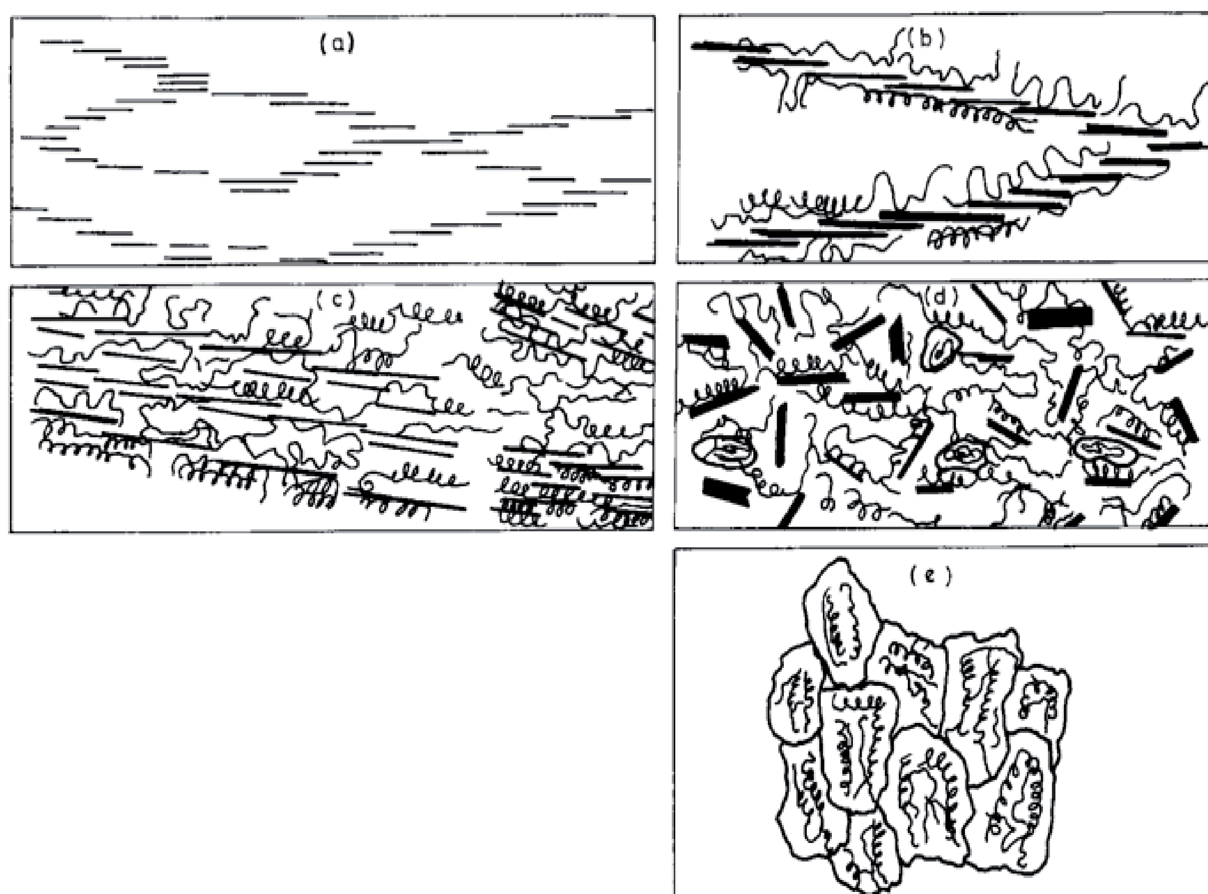


Fig. 132 **Structure du gel amidon-bentonite en fonction de la concentration en amidon (a) gel de bentonite pur (b) 20% d'amidon (c) 50% d'amidon (d) 80% d'amidon (e) gel d'amidon pur** Besün et al. (1997).

Interactions amidon - argile

Mécanisme

Les molécules d'amidon sont aussi capables de s'adsorber à la surface des particules d'argile. Le mécanisme d'adsorption est peu décrit dans la littérature, mais on peut supposer qu'il est similaire au mécanisme d'adsorption sur les autres minéraux, les argiles possédant aussi de nombreux groupes hydroxyles en surface.

Ma et Bruckard (2010) on notamment étudié le cas de l'adsorption d'amidon sur la kaolinite qui provoque une floculation par pont.

Dans le cas d'argiles gonflantes de type smectite, on peut observer la formation d'un gel amidon - argile dans lequel les phases sont intimement mélangées. L'amidon étant peu chargé à pH neutre, il se peut qu'il y ait une adsorption interfoliaire des macromolécules, comme décrit dans la partie « mécanismes d'interactions ».

Besün et al. (1997) ont étudié le comportement rhéologique d'un gel composite amidon/argile en fonction de la proportion relative des deux phases. L'amidon utilisé est un amidon de maïs contenant, en masse, 25% d'amylose et 75% d'amylopectine. L'argile est une bentonite, essentiellement composée de montmorillonite, appartenant au groupe des smectites. La structure du gel obtenu est schématisée sur la **Fig. 132**. La structure initiale du gel de bentonite pur est fortement perturbée par l'ajout d'amidon. On obtient des plaquettes de bentonite disposées aléatoirement dans une matrice de gel d'amidon. Les macromolécules sont adsorbées à la surface de plusieurs plaquettes et entre leurs feuillets (exfoliation). D'après l'auteur, l'exfoliation est maximum à 20% d'amidon. Les gels présentés dans cette étude contiennent 5,2 à 8,3% de matière sèche. Les structures sont plus ou moins compactes selon leur teneur en eau.
L'auteur explique que la présence de bentonite favorise la gélification, en facilitant la sortie des les molécules d'amylose et d'amylopectine des grains gonflés. Cela montre la forte affinité entre la bentonite et les molécules d'amidon.
Le comportement rhéologique de ce gel composite est difficile à décrire. L'orientation des plaquettes et des macromolécules semble changer en fonction de la contrainte appliquée. L'adsorption d'amidon à la surface des argiles, même si le taux de recouvrement est important, ne semble pas affecter la mobilité des plaquettes de montmorillonite, qui forment des plans beaucoup plus larges que les macromolécules.

Dépendance pH et force ionique

Le PIE de la kaolinite est de 4 environ et on peut considérer que sa proportion de charges permanentes est négligeable comparé aux charges variables. Elle a donc un comportement assez simple, de type oxyde (**Anger, 2011**).
Contrairement à ce qui a été observé par **Weissenborn (1996)**, **Ma et Bruckard (2010)** observent une adsorption plus faible en solution basique (pH10,5) qu'à pH neutre. En effet, la répulsion électrostatique entre les macromolécules d'amidon et la kaolinite est alors maximum. On peut cependant améliorer l'adsorption en augmentant la force ionique par ajout de sel NaCl qui permet, par effet écran, de diminuer la répulsion électrostatique entre l'amidon et la kaolinite.

Résumé

L'amidon s'adsorbe aussi à la surface des argiles, par un mécanisme peu connu mais que l'on peut supposer similaire à celui décrit précédemment pour les oxydes minéraux.

L'amidon forme ainsi un gel composite avec l'argile. Les deux phases sont intimement liées, d'autant plus que dans le cas d'argiles gonflantes type smectites, on observe une adsorption d'amidon interfoliaire.

La capacité d'adsorption de l'amidon sur la kaolinite varie en fonction du pH, mais les observations diffèrent selon les auteurs. L'ajout de sel NaCl semble favoriser l'adsorption en réduisant la répulsion électrostatique.

Interactions gomme de guar – kaolinite

La gomme de guar fait partie de la famille des polysaccharides. Il s'agit plus précisément d'un galactomannane, il s'apparente à un polymère linéaire avec de nombreuses mais très courtes ramifications. Les galactomannanes sont extraits de l'albumen des graines de légumineuses. Ces macromolécules servent de réserve de sucre pour la germination. Les galactomannanes sont consitités de longues chaînes linéaires d'unités de (1,4)β–D-mannopyranose où régulièrement certaines de ces unités sont liées par une liaions osidique (1,6) à une unité de α–D-galactopyranose (Fig. 133). La valeur n (Tab. 12) indique le nombre d'unité mannose pour une unité galactose. Plus n est petit plus la chaîne est ramifiée et plus elle s'hydrate facilement dans l'eau froide. Ma et Pawlik (2007) précisent que les unités de mannose sont parfois substitués de manière aléatoire par une unité de galactose.

La gomme de guar est considérée comme un polymère non ionique. En effet, ces macromolécules ne présentent pas de groupes d'acide carboxylique mais uniquement de groupes hydroxyles. En générale, les groupes carboxyliques des polysaccharides ont un pKa faible qui leur octroie la faculté de se déprotoner à pH acide. Or ce n'est pas le cas de groupes hydroxyles qui ont tendance à se déprotoner à des pH élevés. La gomme de guar reste donc un polymère neutre pour une gamme de pH étendue (Wang et al, 2005).

L'interaction des longues chaînes de gomme de guar avec la kaolinite met en jeu, selon Ma et Pawlik (2007), des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de surface des polysaccharides et de la face tétraédrique de la kaolinite. En suivant le modèle d'interaction expliqué par Jucker et al. (1997), Ma et Pawlik (2007) décrivent les étapes du mécanisme d'adsorption des polymères (Fig. 134).

Dans des conditions normales de température et d'humidité, les surfaces minérales sont recouvertes de groupes hydroxyles et de molécules d'eau chimisorbée. Ces dernières forment plusieurs couches successives d'hydratation. La première de ces couches d'eau interagit directement avec les groupes hydroxyles de surface par liaisons hydrogènes. Ces liaisons hydrogène sont repérable par des techniques de spectroscopie infra rouges qui identifient les bandes de vibrations des liaisons. Ces bandes de vibration on des longueur d'onde différentes suivant les corps (molécule d'eau, polymère, type de surface minérale) liés par ponts hydrogène.

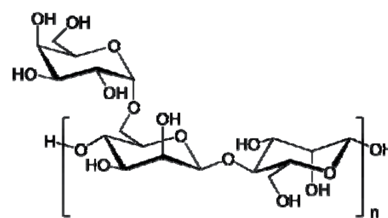


Fig. 133 Motif constitutif de la famille des galactomannanes. Lorsque n=2, il s'agit de la gomme de guar, constituée par la répétition de deux unités de mannose dont la deuxième est liée à une unité de galactose. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Guaran.svg

n = Rapport mannose/galactose	Origine végétale
≈ 1	Gomme de fénugrec
≈ 2	Gomme de guar
≈ 3	Gomme de tara
≈ 4	Gomme de caroube
≈ 5	Gomme de casse

Tab. 12 Constitution des galactomannanes suivant leur origine végétale. D'après http://fr.wikipedia.org/wiki/Galactomannane

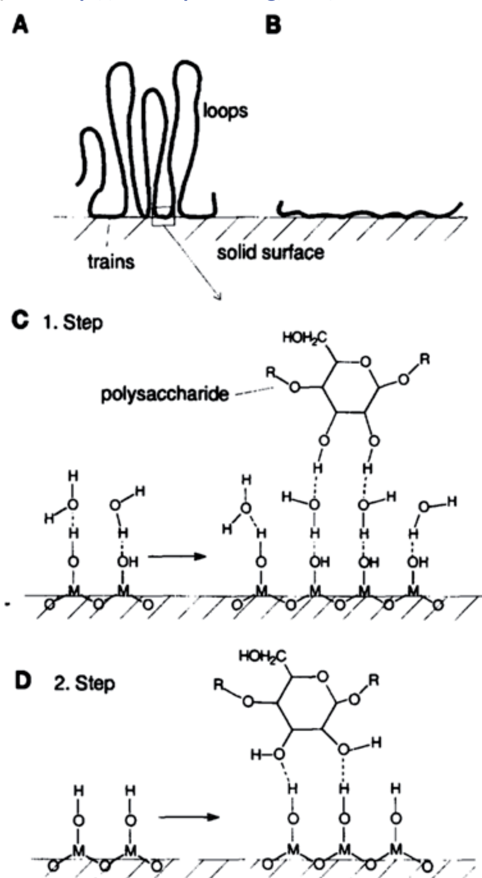


Fig. 134 Schéma de l'adsorption d'un polysaccharide sur la surface d'un oxide. (A) et (B) représentent le polymère à l'échelle de la chaîne entière. (C) et (D) représentent la première puis la deuxième étape de l'adsorption à l'échelle d'un monomère. D'après Jucker et al. (1997).

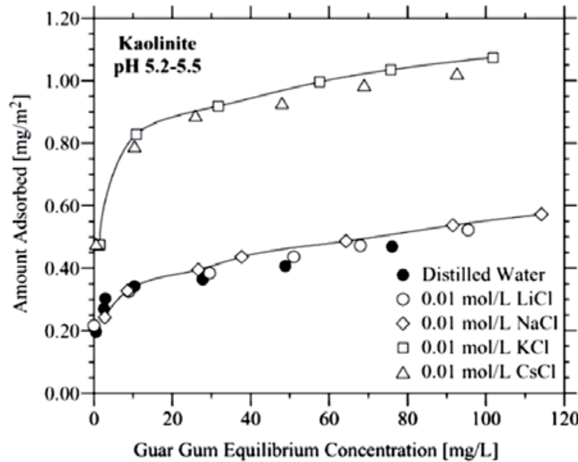


Fig. 135 Absorption de gomme de guar par la kaolinite en fonction de la quantité de gomme et du type de contre ion (Ma et Pawlik, 2007).

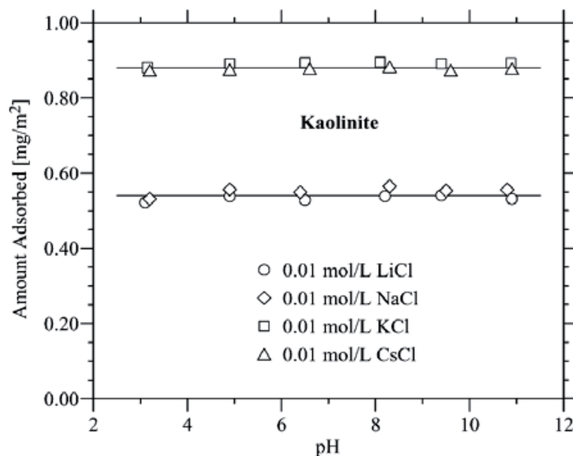


Fig. 136 Absorption de gomme de guar par la kaolinite en fonction du pH et avec différents contre ions (Ma et Pawlik, 2007).

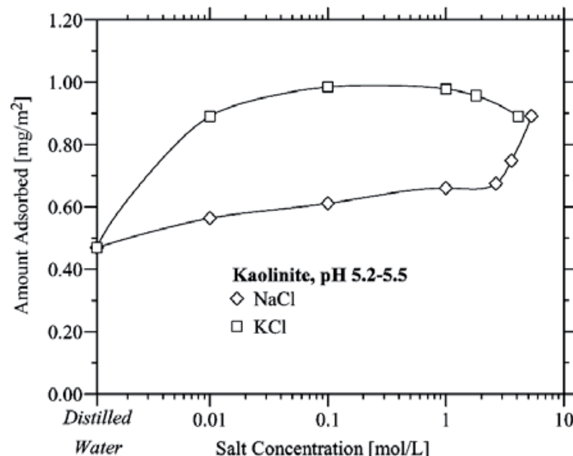


Fig. 137 Absorption de gomme de guar par la kaolinite en fonction de la force ionique du type de contre ions (Ma et Pawlik, 2007).

Les similitudes entre les résultats obtenus pour l'adsorption de la gomme de guar sur le quartz et sur la kaolinite montrent que les faces tétraédriques jouent le rôle principal dans l'adsorption de gomme de guar (Ma et Pawlik, 2006, 2007). Les groupes hydroxyles de la face tétraédrique de la kaolinite interagissent simultanément par liaisons hydrogène avec les galactomannanes ou les molécules d'eau qui forment la couche d'hydratation de la particule minérale. Cette compétition pour l'adsorption se déséquilibre en présence d'ion brisants ou chaotropes. En effet, les ions chaotropes, faiblement hydratés comme le K^+ ou Cs^+ (Chaplin, 2000), sont capables de déstructurer la couche d'hydratation formée par les molécules d'eau autour de la plaquette de kaolinite. L'eau moins structurée permet au polymère de former plus de liaisons hydrogène avec la surface minérale.

L'adsorption se réalise principalement sur les grandes faces de la kaolinite. Or ces surfaces sont chargées négativement de manière permanente. Les galactomannanes étant considérés comme des non ionique, le pH a peut d'influence sur l'adsorption (Fig. 136). L'adsorption est constante quel que soit le pH. Le type de contre ion a beaucoup plus d'influence sur l'adsorption.

En outre, l'ajout d'ions structurants, tels Li^+ ou Na^+, ne favorise pas l'adsorption de la gomme de guar. Dans l'eau distillée ou en présence d'ions kosmotropes l'adsorption est constante (Fig. 135).

En revanche, l'effet de la force ionique n'est pas négligeable. Une faible concentration de KCl augmente considérablement l'adsorption alors que ce n'est pas le cas pour NaCl (Fig. 137). Cependant avec NaCl l'adsorption ne cesse d'augmenter jusqu'à rejoindre la courbe de KCl pour de fortes concentrations.

En résumé, la kaolinite adsorbe sur ces grandes faces la gomme de guar via des liaisons hydrogènes. La gomme de guar étant un polysaccharide neutre, son adsorption ne dépend pas du pH. En revanche, elle dépend du type de contre ion en solution. Les ions brisants favorisent fortement cette adsorption au détriment des molécules d'eau de la couche d'hydratation. Les ions structurants n'ont pas d'effet particulier.

Interactions protéines animales – argiles

Macromolécules repliées, les protéines présentent tout au long de leur chaîne une répartition, propre à chacune, de multiples zones chargées, positives ou négatives, des zones hydrophiles (groupes fonctionnels polaires) et des zones hydrophobes.
Dans les recettes traditionnelles de stabilisation de la terre crue, les protéines animales identifiées sont contenues dans le sang, le blanc d'œuf ou encore le lait. On peut, par exemple, généraliser le comportement de l'adsorption de ces protéines sur des argiles et des oxydes à partir de l'exemple de l'albumine du sérum bovin présente à la fois dans le lactosérum et le sang. C'est une molécule proche de la principale protéine du lait.

Les protéines, du fait des charges portées par certains de leurs acides aminés, peuvent s'adsorber sur les faces ou les bords des argiles via des interactions électrostatiques. S'ajoutent à ces forces d'adsorption, les interactions hydrophobes et hydrophiles. Toutes ces forces jouent un rôle important dans l'absorption des protéines et conduisent généralement à leur dénaturation (**Servagent-Noinville et al., 2000**).
Le mécanisme global d'adsorption des protéines sur les argiles résulte d'un équilibre entre diverses interactions chimiques ou physiques (**Yu et al., 2013**) dont l'intensité varie en fonction des conditions du milieu et de la distance entre les particules.

Interactions électrostatiques

Les petites molécules chargées positivement peuvent généralement s'adsorber dans la zone interfoliaire des montmorillonites par échange de cations. Les zones interfoliaires de la kaolinite et des illites sont très peu, voire pas du tout accessibles. Les zones chargées des protéines peuvent également s'adsorber sur les argiles grâce aux charges permanentes des faces, conséquences des substitutions d'atomes dans les couches octaédrique et/ou tétraédrique, et aux charges variables des bords. Cette interaction dépend fortement de l'environnement de la protéine (force ionique et pH) qui influence sa charge.

Interactions hydrophobes et hydrophiles

La surface octaédrique (accessible pour la kaolinite), hydrophile, est capable de former des liaisons hydrogène avec les groupes polaires des acides aminés. La surface tétraédrique (accessible pour la kaolinite et la montmorillonite) est hydrophobe dans les zones non chargées (**Servagent-Noinville et al., 2000**). Les acides aminés polaires et apolaires peuvent donc également interagir et s'adsorber sur les argiles.
L'adhésion spontanée des zones apolaires des protéines sur les zones hydrophobes des argiles est bien souvent très favorable d'un point de vue thermodynamique (**Yu et al., 2013**). Cette adsorption lorsqu'elle correspond à un gain d'entropie est très stable.
Les interactions hydrophobes, de nature attractives, entre les protéines et les surfaces des couches tétraédriques des argiles peuvent gouverner les mécanismes d'adsorption lorsqu'elles compensent la répulsion électronégative entre les protéines et les surfaces des argiles. De plus, des liaisons hydrogène peuvent se former entre les acides aminés polaires et les feuillets d'argiles.

Nakanishi et al. (2001) font la distinction entre deux principales classes de protéines suivant la stabilité de leur structure interne. Les protéines rigides, de structure interne très stable (β-lactoglobuline du lait de vache, lysozyme du blanc d'œuf, etc.) s'adsorbent moins bien que les protéines dont la structure interne est flexible (albumine du sérum bovin et celle du sérum humain, α-lactoalbumine et β-caséine du lait, hémoglobine du sang). Les protéines flexibles sont moins sensibles à la répulsion électrostatique et leur liberté conformationnelle favorise l'adsorption via des forces de nature entropique sur des surfaces aussi bien hydrophile qu'hydrophobe. Bien souvent la structure des protéines rigides est renforcée par des ponts disulfures intramoléculaires. Une fois adsorbée ces protéines se dénature peu, elles se retrouve dans un état intermédiaire entre l'état natif et l'état dénaturé (**Gauthier, 2000**). Les protéines flexibles adsorbées suivent une organisation du type tail-train-loop : avec des queues, des zones d'ancrage et des boucles. La conformation de la protéine adsorbée dépend fortement des conditions physico-chimiques du milieu, telles que le pH, la température, la force ionique et le type de cation en solution.

Les mécanismes d'interactions possibles entre protéines et argiles sont nombreux et variés. Ils se compensent, comme ils peuvent s'additionner, selon les molécules mises en jeu ainsi que le solvant. Le milieu (pH et force ionique, types de contre ions) aura une influence certainement très forte sur l'adsorption et ses effets.

L'albumine du sérum bovin

Pour bien comprendre le poids de chaque type d'interaction sur l'adsorption et la dénaturation d'une protéine, l'albumine du sérum bovin (BSA, protéine du lactosérum notamment), **Servagent-Noinville et al. (2000)** étudient les différences entre deux surfaces minérales proches (phyllosilicates) qui ne diffèrent que par leur charges : une argile, la montmorillonite

(surface électronégative) et le talc (surface hydrophobe neutre : Fig. 138).

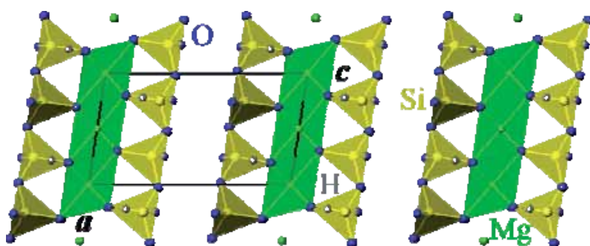


Fig. 138 Vue en coupe de la structure cristalline du talc http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Talc_1A_structure_ac.png

Leur étude porte uniquement sur l'adsorption à des pH acides. Le point isoélectrique de l'albumine du sérum bovin se situe à pH 4.8 (Servagent-Noinville et al., 2000).

L'albumine du sérum bovin est une protéine globulaire (Fig. 139), constitué d'un peu moins de 600 acides aminés, dont 100 ont des groupes acides, avec 41 résidus Asp et 59 résidus Glu, 99 ont des groupes basiques avec 23 résidus Arg, 59 Lys et 17 His.

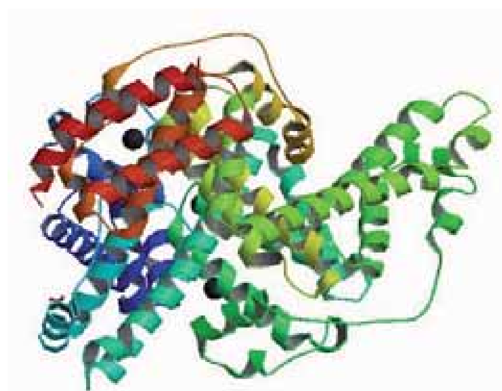


Fig. 139 Représentation 3D de l'albumine du sérum bovin http://www.rcsb.org/pdb/explore/images.do?structureId=3V03

Selon eux, le talc, surface neutre, dénature moins la protéine BSA que la montmorillonite. Un faible pH entraîne la protonation de certains acides aminés dans les deux cas d'adsorption. Le processus de protonation perturbe les liaisons ioniques formées, dans la structure native, entre les côtés chargés négativement et positivement de la chaîne protéique entraînant sa dénaturation partielle. Les maillons d'acides aminés protonés se fixent à la surface de la montmorillonite en dépliant fortement la protéine. La structure interne tout comme la structure externe est affectée et la molécule est très étirée sur la surface électronégative. Ce phénomène entraîne également l'association des protéines entre elles. La montmorillonite est capable d'adsorber plusieurs couches successives de protéines BSA dénaturées.

Lorsque le pH est légèrement acide, au dessus du point isoélectrique de la protéine, les groupes carboxylates, chargés négativement gêne cette association entre les protéines. Les charges négatives permanentes de la montmorillonite exercent une répulsion de plus en plus forte sur les protéines

En revanche, ce sont plutôt les maillons hydrophobes qui se fixent sur la surface du talc, laissant plus libres les parties hydrophiles. Dans ce cas, l'intérieur des protéines BSA conserve encore sa structure native tandis que l'extérieur est dénaturé. La protéine est un peu déformée et se déplie partiellement, elle occupe moins de place à la surface du talc que si elle était adsorbée sur la montmorillonite. Cette adsorption garde une certaine dépendance avec le pH puisque la conformation elle-même de la protéine peu varier.

Si l'on suit se raisonnement, on peu imaginer qu'à pH alcalin, la répulsion électrostatique est si importante qu'elle entrave le phénomène d'adsorption et ce de manière plus prononcée sur la montmorillonite chargée négativement que pour le talc, non chargé. L'augmentation de la force ionique devrait diminuer cette répulsion électrostatique et favoriser les interactions hydrophobes.

Lorsque le pH du milieu est proche du point isoélectrique de la protéine, les forces répulsives entre macromolécules et minéraux atteignent leur minimum. C'est le moment le plus favorable à l'adsorption des protéines sur des surfaces électronégatives (Alkan et al, 2006).

Les interactions électrostatiques dominent dans le cas de la montmorillonite alors que pour le talc l'adsorption se réalise essentiellement grâce aux interactions hydrophobes. Le phénomène d'interaction électrostatique dépend fortement du pH tandis l'intensité des interactions hydrophobes est moins sensible à sa variation.
Enfin, connaître le point isoélectrique des protéines se révèle fondamental pour déterminer les conditions de pH les plus favorables à leur adsorption sur des surfaces chargées.

Le long de la chaîne protéique il existe de multiples maillons qui peuvent s'adsorber sur une surface minérale. Ces points interagissent individuellement avec la surface parfois via différents types d'interactions. Pour qu'une protéine adsorbée, même par liaisons de faible intensité, se désorbe de cette surface, il faut que exactement simultanément tous les maillons adsorbés se détachent. Ce phénomène

qui semble peu probable pourrait être la cause de la quasi irréversibilité de l'adsorption des protéines sur les surfaces minérales.

La caséine superplastifiant du ciment

D'après Plank et Bian (2010), la caséine est connue pour être un dispersant du ciment depuis longtemps, sans toutefois retarder sa prise. A partir de différents échantillons de caséine, ils étudient leur comportement sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment afin d'évaluer les critère de choix pour un effet plastifiant. Des conditions basiques sont nécessaires à la dissociation des micelles, c'est à la dire à la dispersion des protéines.
Ils rappellent, tout d'abord, que la composition en caséines, β et κ varie d'un échantillon à l'autre suivant l'origine du lait. Ils arrivent à la conclusion que plus la proportion en caséine κ par rapport aux autres caséines est importante, plus l'effet plastifiant est visible : le taux de caséine κ doit être supérieur à 6 % et le taux α/κ inférieur à 12. La caséine κ est la moins chargée de toute et la plus courte, composée d'une partie hydrophobe et d'une autre partie chargée négativement.

D'après leurs observations, après dissociation en milieu basique, de toutes petites micelles d'environ 10nm de diamètre (issues de micelles plus grosses), vient s'adsorbée à la surface des grains de ciment (Fig. 140). La couche de caséine ainsi formée, présentant vers l'extérieur une sorte de brosse hydrophile, et à l'origine de la répulsion qui éloigne les grains de ciment les uns des autres.

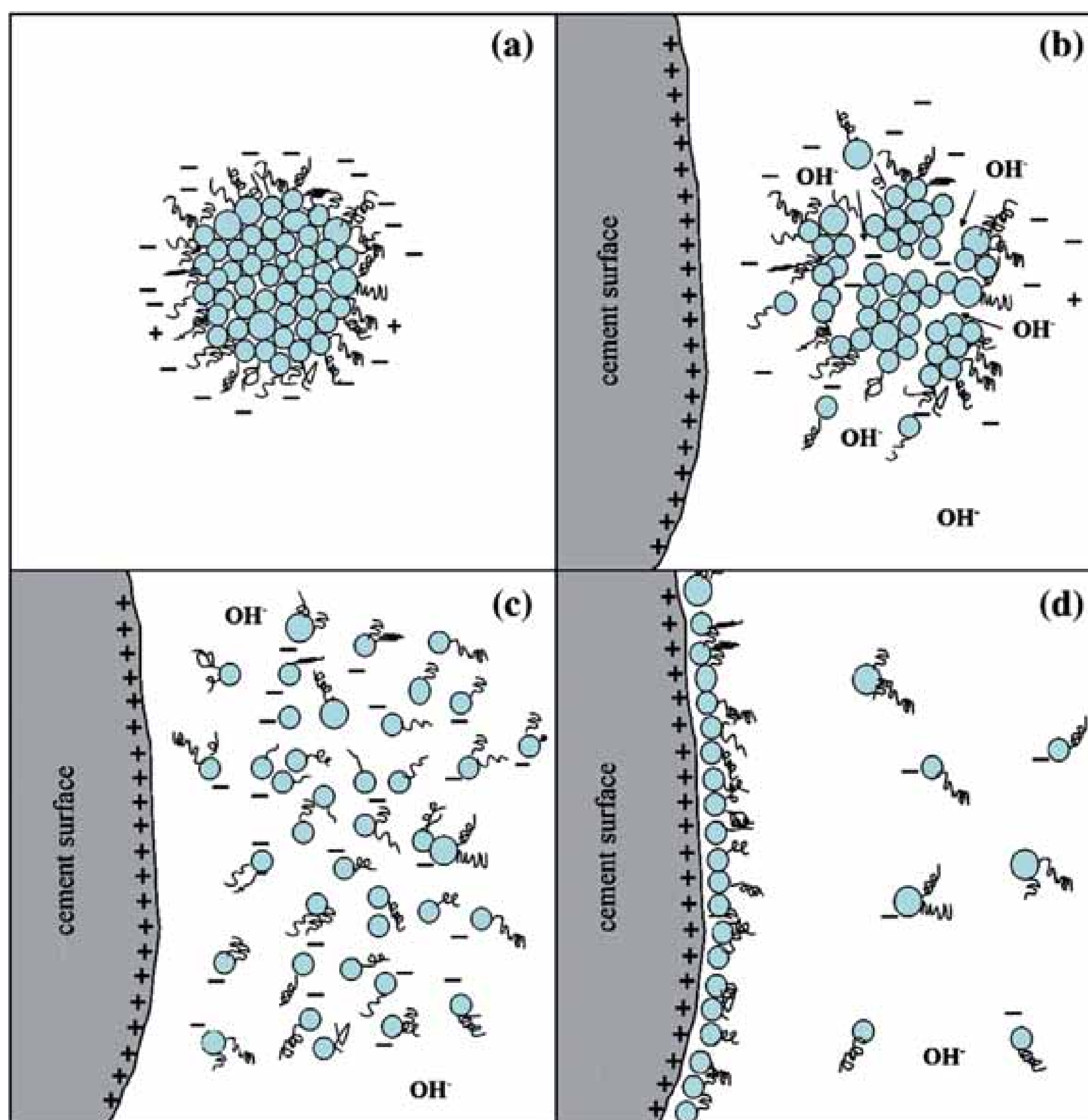


Fig. 140 Schéma illustrant les quatre étapes chronologiques du mécanisme de dispersion des grains de ciment par l'adsorption de caséine (Plank et Bian, 2010).

Tanins – liant argileux

Interactions tanins - minéraux

L'affinité des tanins avec les surfaces minérales oxydes et argiles vient en grande partie de la capacité particulière des tanins à former des complexes avec les ions métalliques. Nous commençons donc par décrire ce phénomène, avant de discuter plus spécifiquement des interactions avec les surfaces minérales.

Chélation d'ions métalliques par les tanins

Les tanins ont la capacité de former des complexes (ou chélates) avec des ions métalliques comme Fe^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}. On les nomme tannates de fer, d'aluminium, etc. Les tanins jouent ainsi un rôle important dans les écosystèmes en limitant les effets de métaux toxiques pour les plantes (**Ross et al., 2000 ; Schmidt, 2012 ; Kraal et al., 2006**). La chélation du fer par les tanins est à l'origine de la "casse bleue" dans les vins rouges. Cette propriété est également mise à profit dans le traitement de l'eau où les tanins permettent de piéger les métaux toxiques. Une autre application directe de la formation de complexes tanins-métaux est l'encre au gallo-tannate de fer, qui a été l'encre la plus utilisée en Europe entre les XIIème et XIXème siècles. Elle est obtenue en mélangeant du sulfate de fer, des tanins et de la gomme arabique. Les tannates de fer formés donnent à l'encre une couleur violette très foncée, presque noire.

Les ions métalliques forment des chélates avec les groupes phénoliques ayant au moins deux hydroxyles -OH adjacents. C'est donc la proximité de ces groupes -OH sur les cycles aromatiques qui permet la chélation d'ions métalliques. On parle de chélate bidente lorsque le cation est fixé par deux liaisons au ligand (ici, le tanin), et de chélate tridente avec trois liaisons, etc. Plus le nombre de liaisons est important, plus le complexe est stable (**Özacar et Sengil, 2000**). La **Fig. 141** montre des exemples de complexes métal-flavonoïdes bidentes, dans lesquels le cation métallique se fixe à deux atomes d'oxygène, perdant une ou deux charges positives (**Slabbert, 1992**).

Les tanins condensés peuvent complexer des ions métalliques dans l'anneau B des unités de flavanol (**Fig. 89**) (**Kaspar et Pizzi, 1996 ; Pizzi, 2008**). L'anneau B est donc un site chélatant. L'anneau A des flavonoïdes ne portant pas d'hydroxyles -OH adjacents, il est beaucoup moins efficace que l'anneau B pour chélater les ions métalliques (**Kaal et al., 2005**). Les complexes formés sont plus stables en présence de trois hydroxyles adjacents sur le site chélatant, ce qui est le cas du gallocatéchol, alors que la catéchine ne porte que deux hydroxyles sur l'anneau B (**Fig. 88**).

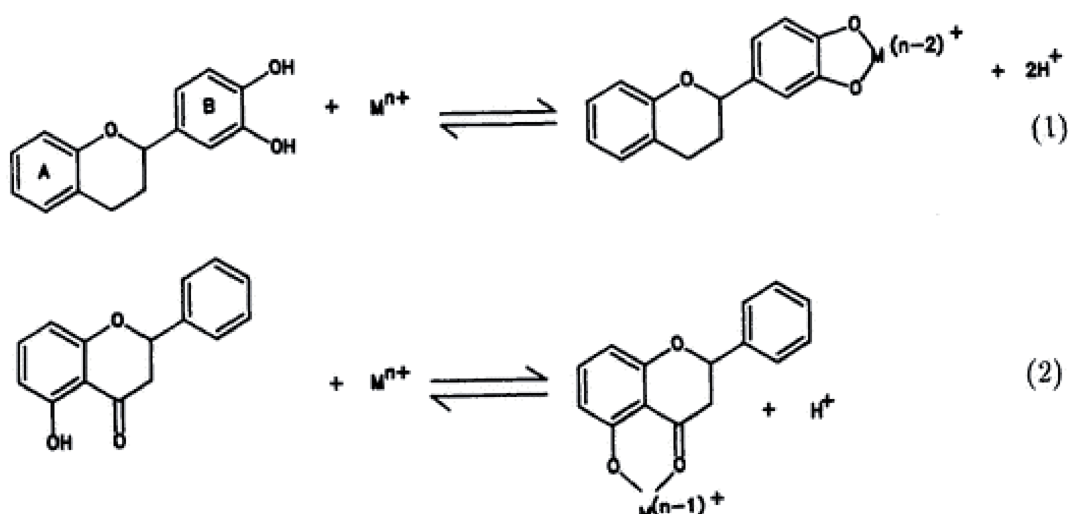


Fig. 141 **Types de complexes métal - flavonoïde (Slabbert, 1992).**

Les tanins galliques et ellagiques sont considérés plus efficaces pour chélater le fer et le cuivre que les tanins condensés (Crespy, 2002 ; Vivas et al., 2002 ; Kaal et al., 2005). Cela peut s'expliquer par une densité plus importante dans les tanins galliques et ellagiques de di-hydroxyles ortho-phénoliques (sites phénoliques comportant au moins deux groupes hydroxyles -OH adjacents). Ainsi par exemple, Schmidt (2012) a étudié la capacité de deux polyphénols à complexer les ions Al^{3+} et Fe^{3+} : l'oenothéine (Fig. 142) et le gallate d'épigallocatéchine (Fig. 143). L'oenothéine est plus efficace car sa molécule contient 8 sites chélatants, alors que le gallate d'épigallocatéchine n'en contient que 2. Ce nombre rapporté à la masse moléculaire de chacun de ces polyphénols donne une densité plus élevée de sites chélatants pour la molécule d'oenothéine.
Les composés aromatiques que sont les tanins présentent également de nombreux sites de liaison cation-π, qui interviennent probablement en partie dans la formation de complexes organo-métalliques (Schmidt, 2012 ; Keiluweit et Kleber, 2009).

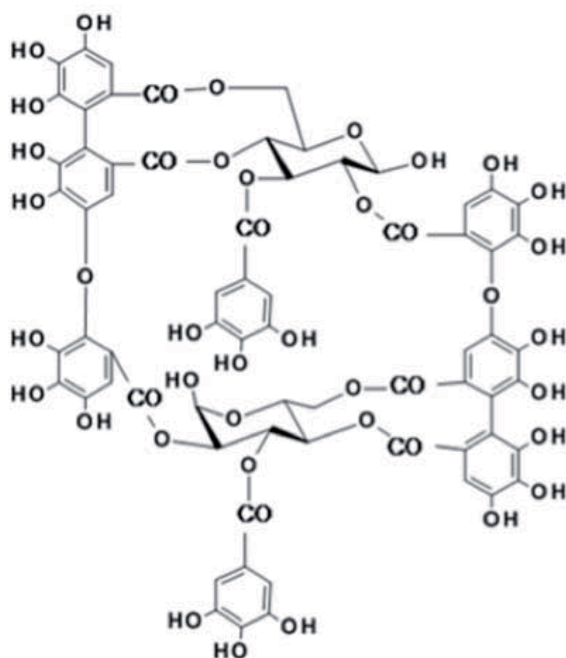


Fig. 142 Molécule d'oenothéine, d'après Schmidt (2012).

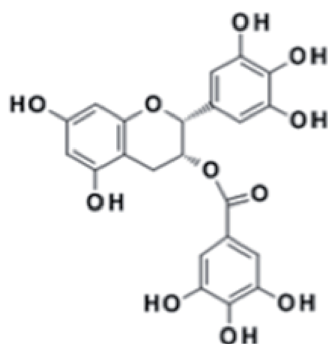


Fig. 143 Molécule de gallate d'épigallocatéchine, d'après Schmidt (2012).

Interactions tanins - métaux

Les exemples évoqués précédemment (casse du vin, traitement des eaux, encre au gallo-tannate de fer) illustrent des applications de la chélation par les tanins d'ions métalliques en solution. La chélation peut également se produire entre les tanins et les ions d'une surface métallique solide.
Les travaux de Jagajjanani Rao et Paria (2013) montrent qu'en utilisant l'affinité des tanins pour les cations métalliques, il est possible de synthétiser des nanoparticules d'argent de manière très simple, à partir d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $AgNO_3$, et d'un extrait de feuilles de bael (*Aegle marmelos*) sechées, broyées et bouillies, ce qui donne un extrait riche en tanins hydrolysables. Les molécules de tanins ont un effet réducteur sur les ions Ag^+ et s'adsorbent facilement sur les particules métalliques. En les enveloppant (Fig. 144), les polyphénols limitent l'agglomération des particules d'argent, permettant d'obtenir au final une suspension stable de particules d'argent de taille nanométrique.

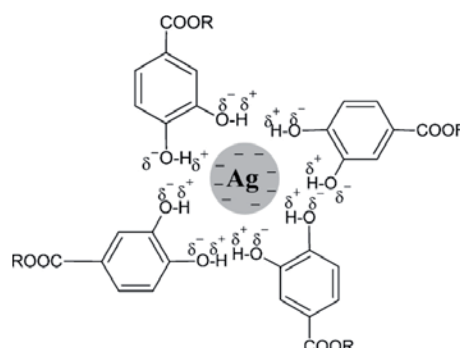
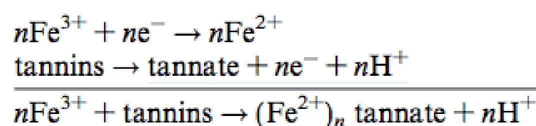


Fig. 144 Probable capping effect of phenolic compounds (Jagajjanani Rao et Paria, 2013).

Rahim et al. (2007) étudient la capacité des tanins à inhiber la corrosion de l'acier. A la surface du métal, les tanins forment des tannates de fer au-delà de pH 2 : ils réduisent des ions ferriques (fer trivalent Fe^{3+}) de la surface métallique pour former des tannates ferreux (fer bivalent) :



$$nFe^{3+} + ne^- \rightarrow nFe^{2+}$$
$$\text{tannins} \rightarrow \text{tannate} + ne^- + nH^+$$
$$nFe^{3+} + \text{tannins} \rightarrow (Fe^{2+})_n\ \text{tannate} + nH^+$$

En-dessous de pH 2, la complexation n'a pas lieu. Les molécules de tanins s'adsorbent sur le métal par des interactions de type donneur/accepteur d'électrons. Les groupes OH et les cycles aromatiques A et B des flavonoïdes sont donneurs d'électrons, et les orbitales d incomplètes du fer en surface accepteurs d'électrons. Les tanins adsorbés protègent la surface et ont ainsi une réelle action inhibitrice de corrosion à pH très acide.

Interactions tanins - oxydes

Les tanins peuvent se fixer facilement également sur les surfaces d'oxydes. Kaal et al. (2005, 2007) ont étudié la rétention des tanins sur du sable de quartz, qui est un oxyde de silicium, et sur du quartz recouvert d'oxydes de fer : ferrihydrite et goethite. Les tanins interagissent déjà de manière significative avec le quartz pur : après un lavage à l'eau d'un sable de quartz préalablement mélangé à une solution d'acide tannique puis séché, 41% de l'acide tannique restent fixés au quartz (Kaal et al., 2005). La rétention des tanins par les oxydes de fer est encore plus forte. Cela s'explique par de plus grandes surfaces spécifiques, la présence de micropores, et une affinité plus forte des tanins pour le Fe et l'Al que pour le Si (Kaal et al., 2007). L'interaction des tanins avec les minéraux est sélective : les tanins se fixent préférentiellement sur les sites Fe, puis Al, puis Si.

Les mesures de rétention montrent que les tanins condensés sont mieux fixés par le sable (quartz, quartz + oxydes de fer) que l'acide tannique, lors d'un lavage à l'eau. Mais l'analyse de l'eau de lavage met en évidence la présence de fer dans le cas où l'acide tannique a été utilisé. Cela s'explique par le fait que l'acide tannique forme plus facilement que les tanins condensés des complexes organo-métalliques solubles, comme cela a été évoqué plus haut.

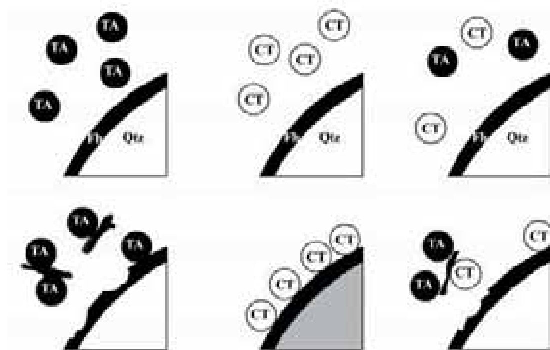


Fig. 145 Interactions proposées entre les tanins et les grains de quartz recouverts de ferrihydrite (oxyde de fer). TA = acide tannique, CT = tanin condensé (Kaal et al., 2005).

Les tanins condensés restent donc fixés sur le quartz et l'oxyde de fer sans former de complexes solubilisables, alors que l'acide tannique interagit avec les oxydes pour former des complexes qui se détachent de la surface minérale, comme le schématise la Fig. 145.

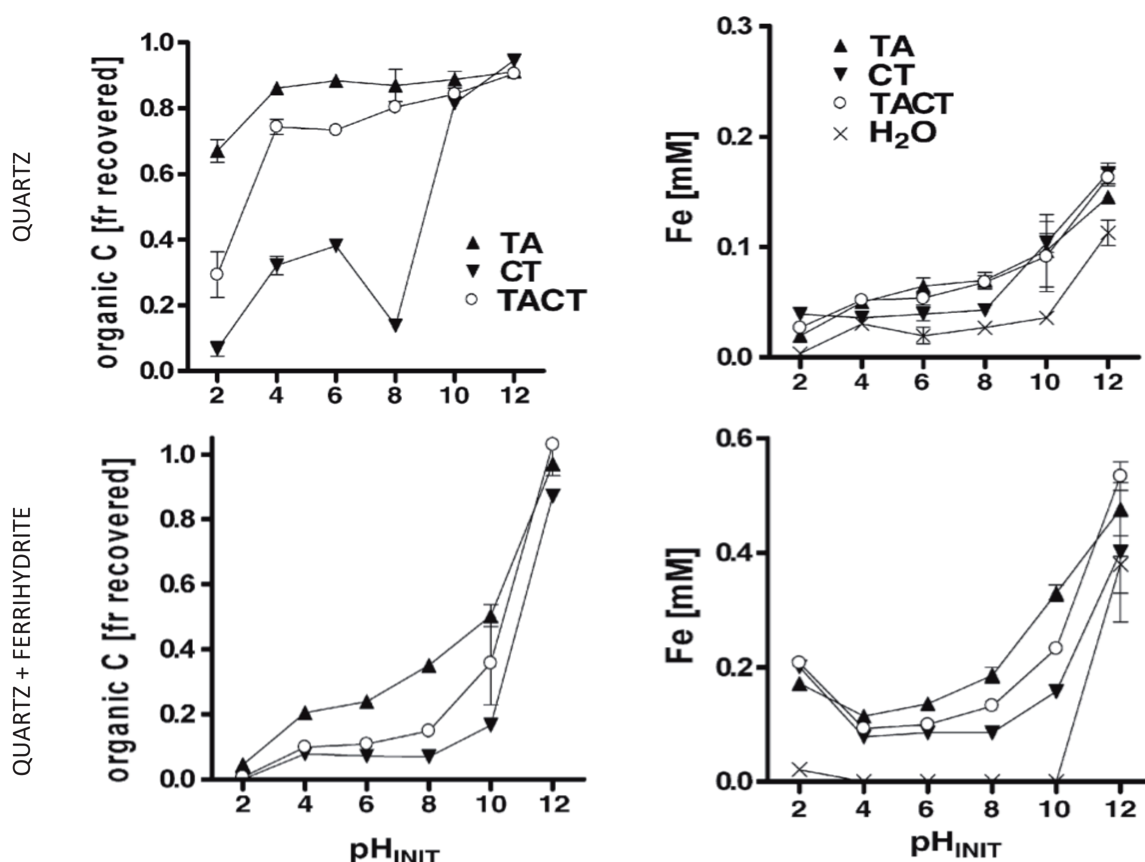


Fig. 146 A gauche : Taux de C organique retrouvé en solution après lavage de sables préalablement imprégnés de tanins et séchés. A droite : concentration de Fe dans l'eau de lavage. En haut : sable = quartz. En bas : sable = quatrz recouvert de ferrihydrite. TA = acide tannique, CT = tanin condensé, TACT = mélange d'acide tannique et tanin condensé. Adapté de Kaal et al. (2007).

L'acide tannique relargue du fer même dans le cas du quartz seul, qui contient quelques atomes Fe dans son réseau de silice. La chimisorption de l'acide tannique provoque des modifications de conformation des liaisons minérales Fe-O et Si-O dans le cristal, facilitant le détachement des atomes métalliques ou silicium sur lesquels sont fixés les tanins.

Ces auteurs ont étudié l'effet du pH sur la rétention des tanins par le quartz recouvert ou non d'oxyde de fer (Kaal et al., 2007). Quelques résultats sont présentés sur la Fig. 146 : le taux de carbone organique retrouvé en solution après lavage est proportionnel à la quantité de tanins non fixés sur le sable ; la concentration en fer dans l'eau de lavage est proportionnelle à la quantité de complexes tanins - fer ou oxyde de fer solubilisés.

La rétention des tanins est la plus forte à pH 2, ce qui correspond au PCN du quartz. La surface n'est donc pas chargée, et les interactions hydrophobes sont favorisées. De pH 4 à pH 8, il y a un équilibre presque constant entre rétention et relargage d'ions métalliques. A pH basique, la décomposition partielle des tanins et la dissolution des minéraux limitent la rétention des tanins par le quartz (Kaal et al., 2007)

Interactions tanins - argiles

Différents domaines scientifiques s'intéressent aux interactions entre argiles et tanins : le traitement des eaux, l'étude biologique des sols, les boues de forage. Il est souvent question de fluidification ou de coagulation des argiles, qui peuvent être provoquées par des tanins souvent modifiés ou utilisés en synergie avec d'autres molécules.

Outre les interactions électrostatiques et la complexation des ions métalliques, de nombreux autres mécanismes d'interactions interviennent entre les tanins et les argiles. Keiluweit et Kleber (2009) ont fait une synthèse des mécanismes possibles faisant intervenir les groupes aromatiques. Les interactions spécifiques liées aux groupes fonctionnels qui peuvent être fixés aux cycles aromatiques (liaisons H, polarisation...) prédominent souvent dans l'adsorption des molécules phénoliques sur les minéraux. Les interactions électrostatiques des groupes chargés en font partie. Lorsque ces groupes ne sont pas polarisés, les interactions hydrophobes prennent le dessus. C'est le cas par exemple, pour les tanins, à pH très acide. En présence de matière organique naturelle, celle-ci joue le rôle de substrat hydrophobe dans lequel les molécules polyphénoliques peuvent se dissoudre, surtout si elles sont apolaires et peu solubles dans l'eau. Les groupes aromatiques peuvent également s'adsorber grâce à des interactions donneur/accepteur d'électrons. Comme cela a été décrit dans la partie descriptive des tanins, les groupes aromatiques des tanins portent un moment quadrupôle, qui fait que les faces du cycle sont du type donneur d'électrons. Il en résulte plusieurs mécanismes d'interaction possibles avec les surfaces minérales, représentés sur la Fig. 147 : interaction cation-π, hydrogène-π entre un H d'un groupe -OH de la surface minérale et le centre de la face du cycle aromatique, donneur/accepteur d'électrons n-π.

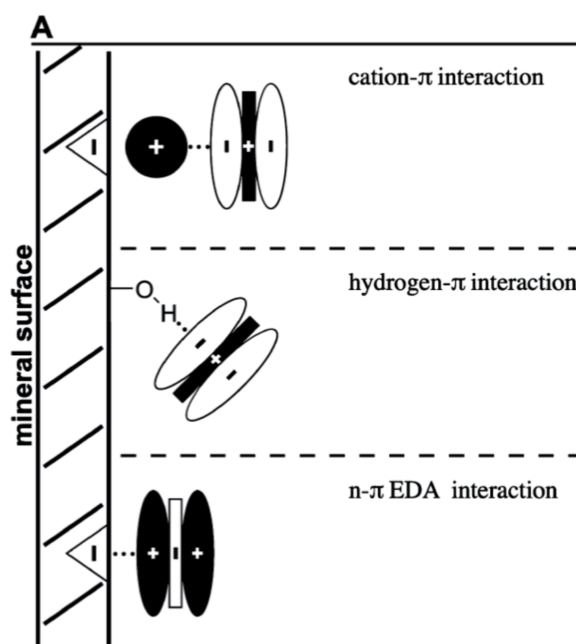


Fig. 147 Représentation schématique des interactions aromatiques impliquant le système π (indiquées par : •••) avec des sites de surfaces minérales. Les triangles représentent les charges permanentes de la surface minérale. Les cations échangeables intervenant dans les interactions cation-π sont représentés sans leur couche d'hydratation. Adapté de Keiluweit et Kleber (2009).

L'adsorption des tanins sur les argiles n'est pas favorisée par les charges négatives portées par ces dernières : les molécules de tanins, qui portent des charges négatives dans leur état déprotoné (au-delà de pH 4 environ), sont repoussées. Ainsi, Chefetz et al. (2011) montrent que l'adsorption d'acides aromatiques sur la montmorillonite-Ca^{2+} est la plus forte à pH2 (les acides ne sont pas déprotonés donc ne portent pas de charge négative), puis diminue quand le pH augmente (ce qui entraîne la déprotonation des groupes fonctionnels des acides aromatiques) (Fig. 148).

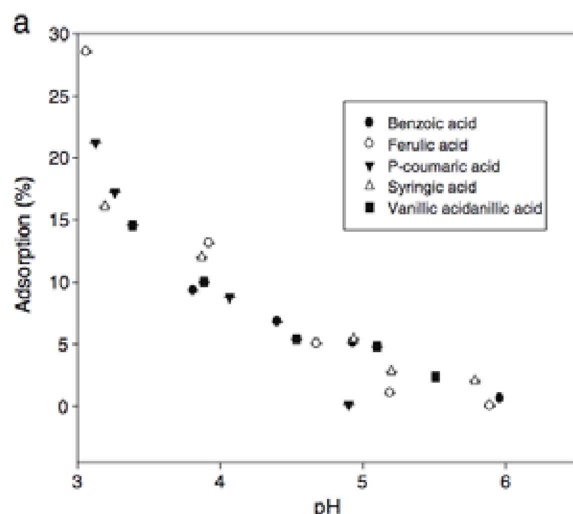


Fig. 148 Effect of pH on adsorption of aromatic acids on Ca^{2+}-montmorillonite, at an initial acid concentration of 0.25 mM (Chefetz et al., 2011)

La présence d'ions métalliques facilite l'adsorption des tanins sur les argiles. Buondonno et al. (1989) ont montré que la présence d'Al, soit en position interfoliaire, soit chélaté par les tanins, favorise nettement l'adsorption de tanins ou tannates sur la montmorillonite, sur les faces ou dans les espaces interfoliaires. Les mesures de Chefetz et al. (2011) vont dans le même sens, pour des acides aromatiques : l'adsorption est bien plus forte sur la montmorillonite-Fe^{3+} que sur la montmorillonite-Ca^{2+}.

Les tanins peuvent jouer le rôle de dispersant pour les argiles. Selon Van Olphen (1974), ces molécules anioniques sont capables de disperser les argiles en rendant négative la charge des bords des plaquettes. Seuls sont efficaces les tanins qui comportent des groupes phénol trivalents, avec 3 hydroxyles adjacents, car ils peuvent se complexer avec les ions Al octahédriques exposés sur les bords des argiles. Leur efficacité dépend du pH, qui détermine l'état de déprotonation et donc la charge négative des groupes fonctionnels libres des tanins.

Özacar et al. (2003) ont mesuré le potentiel zeta de suspension d'argile en fonction de la quantité de tanin introduite, à pH 7 (Fig. 149). Il s'agit d'un tanin de valonée, principalement hydrolysable, de masse molaire moyenne proche de 1200 g/mol. Le potentiel zeta des particules d'argile pures se situe aux alentours de -30 mV, et il diminue avec l'ajout de tanin pour atteindre -60 mV avec 2 mg/L de tanin. Autrement dit, la charge négative des particules d'argile augmente en présence de ce tanin à pH 7, ce qui a pour effet de stabiliser la suspension en dispersant les particules, comme le décrit Van Olphen (1974).

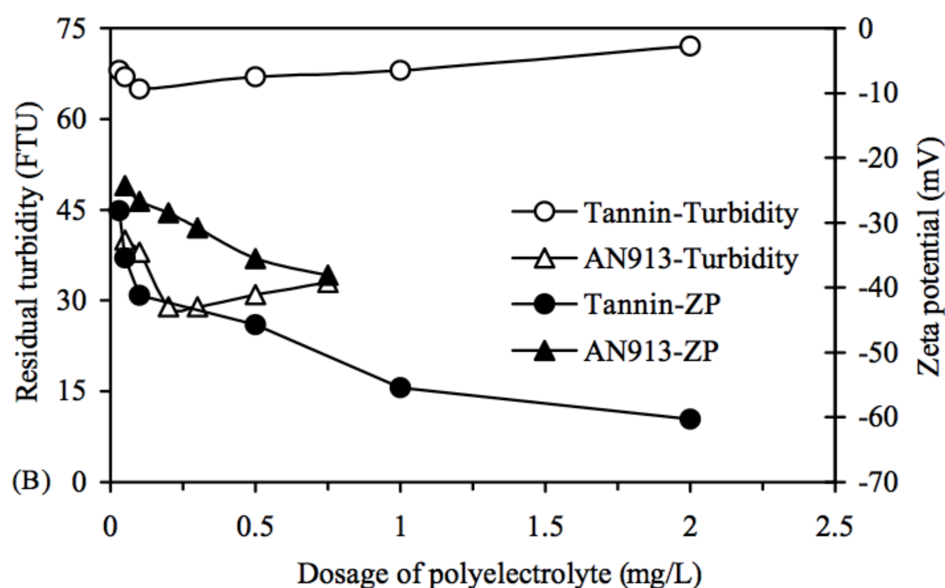


Fig. 149 Potentiel zêta (ZP) et turbidité résiduelle de suspensions d'argile (50 FTU) en fonction de la concentration en polyélectrolytes (tanin et AN913) à pH 7. Adapté de Özacar et al. (2003).

Kaspar et Pizzi (1996) ont étudié l'utilisation de tanins comme superplastifiants pour le ciment. La dispersion des grains de ciment est obtenue par répulsion électrostatique et encombrement stérique. Un superplastifiant ne modifie pas la tension superficielle de l'eau et ne retarde pas la prise du ciment. Les tanins polyflavonoïdes bruts contenant des carbohydrates résiduels donnent de bons résultats. Le ciment impose un pH élevé, auquel les tanins portent des charges négatives. Leur masse moléculaire doit être suffisante pour que la répulsion stérique soit également efficace.

Le comportement du tanin comme superplastifiant dépend de l'équilibre de 3 phénomènes :

- auto-condensation des tanins (la masse moléculaire augmente) catalysée par la silice en milieu alcalin,
- sulfonation des tanins qui augmente leur solubilité mais limite l'auto-condensation,
- stabilisation de la masse moléculaire par l'urée qui gêne l'auto-condensation.

L'auto-condensation peut conduire, dans certaines conditions, à un réseau de polymérisation et un durcissement. Kaspar et Pizzi (1996) montrent que ce phénomène contribue à la résistance fraîche du ciment. Ce phénomène peut être intéressant à reproduire dans le cas de bétons d'argiles.

Résumé

Les interactions entre les tanins et les métaux et minéraux sont régies par de nombreux phénomènes. Les principaux sont :

- l'affinité des tanins pour les ions métalliques qui conduit à une complexation,

- la déprotonation des groupes fonctionnels en fonction du pH qui crée des charges négatives et conduit à des interactions électrostatiques possibles, attractives ou répulsives.

Les tanins peuvent être utilisés comme agents dispersants des argiles. Leur efficacité dans certaines conditions a été prouvée. Il faut cependant garder à l'esprit que cette efficacité dépend de nombreux facteurs : chimie des tanins utilisés, présence ou non de résidus, pH, ions en solution, hydrolyse et autocondensation qui conduisent à des modifications de la masse molaire des tanins, etc.

Conclusion

Les stabilisants, évoqués à travers cet état de l'art et des connaissances, choisis pour montrer la diversité des quatre catégories de molécules, sont variés et parfois très différents. Ils présentent pourtant plusieurs points communs. La quasi-totalité des ces macromolécules présentent un caractère amphiphile : la surface de ces substances est constituée de zones hydrophiles et de zones hydrophobes. De plus, toutes ces molécules, suivant les conditions du milieu sont susceptibles de porter une charge négative et/ou positive, plus ou moins dense. Cette charge varie, notamment en fonction du pH et des ions adsorbés. Lorsqu'elle s'annule, la molécule a atteint son point isoélectrique, pH pour lequel la charge totale est neutre. C'est précisément à ce pH que les protéines s'adsorbent le plus sur les surfaces minérales. Le PIE des macromolécules fonctionne exactement de la même façon que le PIE des oxydes et des bords des argiles. Ce sont également des « macroions » dont la charge varie essentiellement avec le pH.

La conformation des macromolécules dans un milieu concentré, comme par exemple dans un mortier frais, est très sensible aux variations de pH, force ionique et température. C'est pourquoi, quels que soient les stabilisants employés, les conditions du milieu ont une très forte influence sur le « bon fonctionnement » du stabilisant, indépendamment du type de terre employée. Il s'agit là d'une mise en garde quant à l'importance des paramètres à prendre en compte lors de la préparation d'une recette, tels que la température (air et eau), le pH, la force ionique (quantité et type de sel), l'eau (calcaire, salée, etc.), le temps de macération, la lumière, le temps de cuisson, la date limite d'utilisation, etc. Tous ces paramètres (la liste n'est pas exhaustive) qui semblent anodins, jouent un rôle primordial lors de la préparation des recettes traditionnelles de stabilisation. Ce sont les petits détails qui font la différence !

Les stabilisants ont un effet sur la consistance du mortier frais. Les jus végétaux gélatineux ou les colles d'amidon sont des gels rhéofluidifiants. Ils gardent probablement le même effet lorsqu'ils sont ajoutés en quantité suffisante au mortier de terre. Des essais de consistance pourraient confirmer cette hypothèse. Pour les modes d'interaction avec la fraction argileuse, on distingue trois comportements très généraux :

- les molécules faiblement chargées et longues (cellulose, amylopectine), plutôt rigides agiraient plutôt par floculation par pont, en reliant plusieurs particules minérale. C'est un peu la même image que la paille à l'échelle macroscopique qui en armant l'enduit le solidifie : on peut imaginer que la cellulose (fibres invisibles à l'œil nu) s'accroche à plusieurs particules d'argile, créant une sorte de réseau à toute petite échelle.
- les molécules plus fortement chargées très souples ou courtes (amylose, albumine, etc.) qui agiraient par neutralisation de charge et recouvrement total de la surface. Ce phénomène conduirait à de la répulsion ou bien de l'attraction entre les particules suivant les conditions de force ionique et pH. C'est-à-dire, ces stabilisants peuvent aussi bien floculer que disperser les argiles, tout dépend des conditions du milieu.
- Les molécules plus petites, amphiphiles, peuvent jouer le rôle de dispersant (répulsion stérique ou chélation des ions métalliques) si les condition de pH et force ionique sont adéquates. Quels que soient les stabilisants les conditions de sel et de pH sont primordiales : elles changent la conformation et la charge des stabilisants.

Pendant le séchage, les interactions entre les macromolécules et la fraction argileuse sont renforcées, l'adsorption en jeu est très souvent irréversible. C'est-à-dire qu'on peut difficilement extraire par des méthodes simples et naturelles le stabilisant du corps d'enduit. De même, on ne peut pas reprendre un enduit de terre stabilisé aussi facilement qu'un enduit de terre seule. Cela dépend bien sûr de la quantité de stabilisant utilisé mais aussi du type de stabilisant. Cependant, ce phénomène est un atout dans le cas de matière réemployée. En effet, comme il s'agit de matière organique, il est possible de récupérer la terre d'un enduit sec (plus ou moins ancien) et de la réutilisée après une étape conséquente de trempage et/ou broyage. Cette nouvelle matière retravaillée pourrait avoir des propriétés encore plus intéressantes, dues notamment au mélange intime des macromolécules avec la fraction argileuse.

Cet état de l'art permet de clarifier et étayer de nouvelles pistes de recherche.

L'étude des stabilisants offre un panel conséquent de molécules qui peuvent faire l'objet de projet de recherche visant à fluidifier puis durcir la terre pour une mise en oeuvre coulée dans coffrages. On a vu que certains biopolymères peuvent réticuler (tanins condensés, huile de lin, protéines+tanins…) ce qui pourrait apporter une résistance fraîche à la terre avant décoffrage. L'idéal serait d'utiliser les mêmes molécules d'abord dispersantes puis durcissantes. Des essais menés lors du festival Grains d'Isère 2012 avec les tanins comme dispersant des argiles ont montré un comportement très variable. L'influence de la composition chimique des tanins et des paramètres tels que le pH, la force ionique et la température n'était pas maîtrisée. Cette synthèse biblio donne des éléments de compréhension qui seront utiles à de nouvelles expérimentations dans ce sens.
Une autre logique est celle de partie d'un produit naturel en surplus voire non désirable, comme les algues vertes qui envahissent chaque année les côtes Bretonnes, pour en étudier le potentiel comme stabilisant. Transformer un déchet en produit utile pour la société !

Bibliographie

1. Ahmad, F.B., and Williams, P.A. (1999). Effect of salts on the gelatinization and rheological properties of sago starch. Journal of Agricultural and Food Chemistry *47*, 3359–3366.
2. Akin, D.E. (1988). Biological structure of lignocellulose and its degradation in the rumen. Animal Feed Science and Technology *21*, 295–310.
3. Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., and Arslan, O. (2006). Surface properties of bovine serum albumin–adsorbed oxides: Adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties. Microporous and Mesoporous Materials *96*, 331–340.
4. An, J.-H., and Dultz, S. (2007). Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. Applied Clay Science *36*, 256–264.
5. Anema, S.G., Lowe, E.K., and Lee, S.K. (2004). Effect of pH at heating on the acid-induced aggregation of casein micelles in reconstituted skim milk. LWT-Food Science and Technology *37*, 779–787.
6. Anger, R. (2011). Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.
7. Arapitsas, P. (2012). Hydrolyzable tannin analysis in food. Food Chemistry *135*, 1708–1717.
8. Audigié, C., and Zonszain, F. (1991). Biochimie structurale (Wolters Kluwer France).
9. Azeredo, H.M.C. de (2009). Nanocomposites for food packaging applications. Food Research International *42*, 1240–1253.
10. Ball, S.G., and Morell, M.K. (2003). From bacterial glycogen to starch: Understanding the Biogenesis of the Plant Starch Granule. Annual Review of Plant Biology *54*, 207–233.
11. Baltazar-y-Jimenez, A., and Bismarck, A. (2007). Wetting behaviour, moisture up-take and electrokinetic properties of lignocellulosic fibres. Cellulose *14*, 115–127.
12. Banks, W., Geddes, R., Greenwood, C.T., and Jones, I.G. (1972). Physicochemical Studies on Starches. Part 63. The Molecular Size and Shape of Amylopectin. Starch - Stärke *24*, 245–251.
13. Barrera, G.N., Bustos, M.C., Iturriaga, L., Flores, S.K., León, A.E., and Ribotta, P.D. (2013). Effect of damaged starch on the rheological properties of wheat starch suspensions. Journal of Food Engineering *116*, 233–239.
14. Barsby, T.L., Donald, A.M., and Frazier, P.J. (2001). Starch: Advances in Structure and Function (Royal Society of Chemistry).
15. Bate-Smith, E.C., and Swain, T. (1962). Flavonoid compounds. Comparative Biochemistry *3*, 755–809.
16. Bellmann, C., Caspari, A., Albrecht, V., Doan, T.T., M"ader, E., Luxbacher, T., and Kohl, R. (2005). Electrokinetic properties of natural fibres. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects *267*, 19–23.
17. Bergfjord, C., Karg, S., Rast-Eicher, A., Nosch, M.-L., Mannering, U., Allaby, R.G., Murphy, B.M., and Holst, B. (2010). Comment on “30,000-year-old wild flax fibers.”Science *328*, 1634–1634.
18. Bertuzzi, M.A., Armada, M., and Gottifredi, J.C. (2007). Physicochemical characterization of starch based films. Journal of Food Engineering *82*, 17–25.
19. Besra, L., Sengupta, D.K., Roy, S.K., and Ay, P. (2004). Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension. Separation and Purification Technology *37*, 231–246.
20. Besün, N., Özgüclü, B., and Peker, S. (1997). Shear-dependent rheological properties of starch/bentonite composite gels. Colloid Polym Sci *275*, 567–579.
21. Biliaderis, C.G. (2009). Chapter 8 - Structural Transitions and Related Physical Properties of Starch. In Starch (Third Edition), James BeMiller, and Roy Whistler, eds. (San Diego: Academic Press), pp. 293–372.

22. Bismarck, A., Aranberri-Askargorta, I., Springer, J., Lampke, T., Wielage, B., Stamboulis, A., Shenderovich, I., and Limbach, H.-H. (2002). Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behavior. Polymer Composites *23*, 872–894.

23. Błaszczak, W., Fornal, J., Valverde, S., and Garrido, L. (2005). Pressure-induced changes in the structure of corn starches with different amylose content. Carbohydrate Polymers *61*, 132–140.

24. Bolto, B., and Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. Water Research *41*, 2301–2324.

25. Bouchoux, A., Cayemitte, P.E., Jardin, J., Gésan-Guiziou, G., and Cabane, B. (2009). Casein micelle dispersions under osmotic stress. Biophysical Journal *96*, 693–706.

26. Boursier, B. (2005). Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires.

27. Breen, C. (1999). The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites. Applied Clay Science *15*, 187–219.

28. Brunet, S. (2008). Analyse des mécanismes d'action antiparasitaire de plantes riches en substances polyphénoliques sur les nématodes du tube digestif des ruminants. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

29. Bruneton, J. (1999). Les tannins. Editions Medic. Int 369–404.

30. Buckow, R., Heinz, V., and Knorr, D. (2007). High pressure phase transition kinetics of maize starch. Journal of Food Engineering *81*, 469–475.

31. Budd, J., and Herrington, T.M. (1989). Surface charge and surface area of cellulose fibres. Colloids and Surfaces *36*, 273–288.

32. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., and Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules *23*, 85–112.

33. Buondonno, A., Felleca, D., and Violante, A. (1989). Properties of organo-mineral complexes formed by different addition sequences of hydroxy-Al, montmorillonite, and tannic acid. Clays Clay Miner 37, 235–242.

34. Buranov, A.U., and Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. Industrial Crops and Products *28*, 237–259.

35. Cai, J., and Zhang, L. (2005). Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. Macromolecular Bioscience *5*, 539–548.

36. Cai, J., Zhang, L., Chang, C., Cheng, G., Chen, X., and Chu, B. (2007). Hydrogen-Bond-Induced Inclusion Complex in Aqueous Cellulose/LiOH/Urea Solution at Low Temperature. ChemPhysChem *8*, 1572–1579.

37. Carambassis, A., and Rutland, M.W. (1999). Interactions of Cellulose Surfaces: Effect of Electrolyte. Langmuir *15*, 5584–5590.

38. Chaplin, M.F. (2000). A proposal for the structuring of water. Biophysical Chemistry *83*, 211–221.

39. Charlton, A.J., Baxter, N.J., Khan, M.L., Moir, A.J., Haslam, E., Davies, A.P., and Williamson, M.P. (2002). Polyphenol/peptide binding and precipitation. Journal of Agricultural and Food Chemistry *50*, 1593–1601.

40. Chefetz, B., Eldad, S., and Polubesova, T. (2011). Interactions of aromatic acids with montmorillonite: Ca^{2+}- and Fe^{3+}-saturated clays versus Fe^{3+}–Ca^{2+}-clay system. Geoderma 160, 608–613.

41. Chen, J., and Jane, J. (1994). Properties of granular cold-water-soluble starches prepared by alcoholic-alkaline treatments. Cereal Chemistry *71*, 623–626.

42. Christophe, J.D. (2004). La bouse: historique, importance et écosystème. Thèse de doctorat.Université de Toulouse, Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse - ENVT.

43. Cornell, R.M., and Schwertmann, U. (2003). The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses (John Wiley & Sons).

44. Creamer, L.K., Plowman, J.E., Liddell, M.J., Smith, M.H., and Hill, J.P. (1998). Micelle Stability: k-Casein Structure and Function. Journal of Dairy Science *81*, 3004–3012.

45. Crespy, A. (2002). Les tanins oenologiques–origines, propriétés–le cas des tanins de raisin. Revue Des Oenologues *104*, 17–19.

46. Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Progress in Polymer Science *30*, 38–70.

47. Cuissinat, C. (2006). Etude des mécanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose native. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines.

48. Dalgleish, D.G., and Law, A.J.R. (1989). pH-Induced dissociation of bovine casein micelles. II. Mineral solubilization and its relation to casein release. Journal of Dairy Research *56*, 727–735.

49. Dalgleish, D.G., Spagnuolo, P.A., and Douglas Goff, H. (2004). A possible structure of the casein micelle based on high-resolution field-emission scanning electron microscopy. International Dairy Journal *14*, 1025–1031.

50. Dalmas, F. (2005). Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques. Thèse de doctorat. Institut NAtional Polytechnique.

51. Day, L., Fayet, C., and Homer, S. (2013). Effect of NaCl on the thermal behaviour of wheat starch in excess and limited water. Carbohydrate Polymers *94*, 31–37.

52. Dougherty, D.A. (2007). Cation-π interactions involving aromatic amino acids. J. Nutr. *137*, 1504S–1508S.

53. Douzals, J.P., Perrier Cornet, J.M., Gervais, P., and Coquille, J.C. (1998). High-Pressure Gelatinization of Wheat Starch and Properties of Pressure-Induced Gels. J. Agric. Food Chem. *46*, 4824–4829.

54. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., and Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Anal. Chem. *28*, 350–356.

55. Egal, M. (2006). Structure et propriétés des solutions et gel de cellulose-NaOH-Eau et leurs matériaux régénérés. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mlines.

56. Filippov, L.O., Severov, V.V., and Filippova, I.V. (2013). Mechanism of starch adsorption on Fe–Mg–Al-bearing amphiboles. International Journal of Mineral Processing *123*, 120–128.

57. Fleer, G.., and Lyklema, J. (1974). Polymer adsorption and its effect on the stability of hydrophobic colloids. II. The flocculation process as studied with the silver iodide-polyvinyl alcohol system. Journal of Colloid and Interface Science *46*, 1–12.

58. Fox, P.F., and Brodkorb, A. (2008). The casein micelle: Historical aspects, current concepts and significance. International Dairy Journal *18*, 677–684.

59. Fredriksson, H., Silverio, J., Andersson, R., Eliasson, A.-C., and Åman, P. (1998). The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. Carbohydrate Polymers *35*, 119–134.

60. Frith, W.J., and Lips, A. (1995). The rheology of concentrated suspensions of deformable particles. Advances in Colloid and Interface Science *61*, 161–189.

61. Fuller, L.G., Goh, T.B., Oscarson, D.W., and Biliaderis, C.G. (1995). Flocculation and coagulation of Ca-and Mg-saturated montmorillonite in the presence of a neutral polysaccharide. Clays and Clay Minerals *43*, 533–539.

62. García-Alonso, A., Jiménez-Escrig, A., Martín-Carrón, N., Bravo, L., and Saura-Calixto, F. (1999). Assessment of some parameters involved in the gelatinization and retrogration of starch. Food Chemistry *66*, 181–187.

63. Gardner, K.H., and Blackwell, J. (1974). The structure of native cellulose. Biopolymers *13*, 1975–2001.

64. Garrett, R.H., and Grisham, C.M. (2000). Biochimie (De Boeck Supérieur).

65. Gaucheron, F. (2005). The minerals of milk. Reproduction Nutrition Development *45*, 473–483.

66. Gauthier, F. (2000). Contribution à l'étude de l'adsorption de protéines aux interfaces. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier.

67. Gavillon, R. (2007). Préparation et caractérisation de matériaux cellulosiques ultra poreux. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mlines.

68. Gérard, C., Barron, C., Colonna, P., and Planchot, V. (2001). Amylose determination in genetically modified starches. Carbohydrate Polymers *44*, 19–27.

69. Giannakopoulos, E., and Deligiannakis, Y. (2011). Interfacial thermodynamics of gallic acid adsorption on a chargeable hydrophobic surface. Journal of Colloid and Interface Science *358*, 575–581.

70. Glasser, W.G., Atalla, R.H., Blackwell, J., Brown Jr, R.M., Burchard, W., French, A.D., Klemm, D.O., Nishiyama, Y., and Navard, P. (2012). About the structure of cellulose: debating the Lindman hypothesis. Cellulose *19*, 589–598.

71. Godet, M.C., Tran, V., Delage, M.M., and Buléon, A. (1993). Molecular modelling of the specific interactions involved in the amylose complexation by fatty acids. International Journal of Biological Macromolecules *15*, 11–16.

72. Godin, B., Ghysel, F., Agneessens, R., Schmit, T., Gofflot, S., Lamaudière, S., Sinnaeve, G., Goffart, J.P., Gerin, P.A., Stilmant, D., et al. (2010). Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération. Biotechnol., Agron., Soc. Environ *14*, 549–560.

73. Grabber, J.H., Ralph, J., Lapierre, C., and Barrière, Y. (2004). Genetic and molecular basis of grass cell-wall degradability. I. Lignin–cell wall matrix interactions. Comptes Rendus Biologies *327*, 455–465.

74. Gregory, J., and Barany, S. (2011). Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. Advances in Colloid and Interface Science *169*, 1–12.

75. Griffiths, W.D. (1991). Condensed Tannins. In Toxic Substances in Crop Plants, (Woodhead Publishing).

76. Gustavson, K.H. (1956). The Chemistry of Tanning Processes (Academic Press, New York).

77. Hagerman, A.E. (2011). The tannin handbook (Miami University).

78. Hagolle, N., Launay, B., and Relkin, P. (1998). Impact of structural changes and aggregation on adsorption kinetics of ovalbumin at the water/air interface. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces *10*, 191–198.

79. Han, J.-A., and Lim, S.-T. (2004). Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing. Carbohydrate Polymers *55*, 193–199.

80. Hartzfeld, P.W., Forkner, R., Hunter, M.D., and Hagerman, A.E. (2002). Determination of hydrolyzable tannins (gallotannins and ellagitannins) after reaction with potassium iodate. J. Agric. Food Chem. *50*, 1785–1790.

81. Hatfield, R., and Fukushima, R.S. (2005). Can Lignin Be Accurately Measured? Crop Science *45*, 832.

82. Hearle, J.W.S. (1958). A fringed fibril theory of structure in crystalline polymers. Journal of Polymer Science *28*, 432–435.

83. Holt, C., De Kruif, C.G., Tuinier, R., and Timmins, P.A. (2003). Substructure of bovine casein micelles by small-angle X-ray and neutron scattering. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects *213*, 275–284.

84. Hon, D.N.S. (1994). Cellulose: a random walk along its historical path. Cellulose *1*, 1–25.

85. Horne, D.S. (1998). Casein Interactions: Casting Light on the Black Boxes, the Structure in Dairy Products. International Dairy Journal *8*, 171–177.

86. Horne, D.S. (2002). Casein structure, self-assembly and gelation. Current Opinion in Colloid & Interface Science *7*, 456–461.

87. Horne, D.S. (2003). Casein micelles as hard spheres: limitations of the model in acidified gel formation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects *213*, 255–263.

88. Horne, D.S. (2008). Chapter 5 - Casein micelle structure and stability. In Milk Proteins, (San Diego: Academic Press), pp. 133–162.

89. Horvath, A.E., and Lindström, T. (2007). The influence of colloidal interactions on fiber network strength. Journal of Colloid and Interface Science *309*, 511–517.

90. İşci, S., Günister, E., Ece, Ö., and Güngör, N. (2004). The modification of rheologic properties of clays with PVA effect. Materials Letters *58*, 1975–1978.

91. Isogai, A., and Atalla, R.H. (1998). Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions. Cellulose *5*, 309–319.

92. Jacobasch, H.-J., and Schurz, J. (1988). Characterization of polymer surfaces by means of electrokinetic measurements. In Dispersed Systems, (Springer), pp. 40–48.

93. Jagajjanani Rao, K., and Paria, S. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles from aqueous Aegle marmelos leaf extract. Materials Research Bulletin 48, 628–634.

94. Jaubert, A., Durier, C., Kobilinsky, A., and Martin, P. (1999). Structural organization of the goat casein micelle: effect of the physico-chemical environment (pH, temperature, ionic strength) on its mineral and protein composition. International Dairy Journal *9*, 369–370.

95. Jiang, Z., Lu, A., Zhou, J., and Zhang, L. (2012). Interaction between –OH groups of methylcellulose and solvent in NaOH/urea aqueous system at low temperature. Cellulose *19*, 671–678.

96. Jordão, A.M., Ricardo-da-Silva, J.M., and Laureano, O. (2005). Extraction of some ellagic tannins and ellagic acid from oak wood chips (Quercus pyrenaica L.) in model wine solutions: effect of time, pH, temperature and alcoholic content. South African Journal for Enology and Viticulture *26*, 83.

97. Jouquet, P., Tessier, D., and Lepage, M. (2004). The soil structural stability of termite nests: role of clays in Macrotermes bellicosus (Isoptera, Macrotermitinae) mound soils. European Journal of Soil Biology *40*, 23–29.

98. Jucker, B.A., Harms, H., Hug, S.J., and Zehnder, A.J.B. (1997). Adsorption of bacterial surface polysaccharides on mineral oxides is mediated by hydrogen bonds. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces *9*, 331–343.

99. Juszczak, L., Fortuna, T., and Wodnicka, K. (2002). Characteristics of cereal starch granules surface using nitrogen adsorption. Journal of Food Engineering *54*, 103–110.

100. Kaal, J., Nierop, K.G.J., and Verstraten, J.M. (2005). Retention of tannic acid and condensed tannin by Fe-oxide-coated quartz sand. Journal of Colloid and Interface Science 287, 72–79.

101. Kaal, J., Nierop, K.G.J., and Verstraten, J.M. (2007). Interactions between tannins and goethite- or ferrihydrite-coated quartz sand: Influence of pH and evaporation. Geoderma *139*, 379–387.

102. Kaláb, M. (2010). The Beauty of Milk at High Magnification. Infocus - Proceedings of the Royal Microscopical Society *18*, 4–37.

103. Kaspar, H.R.E., and Pizzi, A. (1996). Industrial plasticizing/dispersion aids for cement based on polyflavonoid tannins. Journal of Applied Polymer Science *59*, 1181–1190.

104. Keetels, C.J.A.M., van Vliet, T., and Walstra, P. (1996). Gelation and retrogradation of concentrated starch systems: 1 Gelation. Food Hydrocolloids *10*, 343–353.

105. Keiluweit, M., and Kleber, M. (2009). Molecular-level interactions in soils and sediments : the Role of Aromatic π-Systems. Environ. Sci. Technol *43*, 3421–3429.

106. Khanbabaee, K., and van Ree, T. (2001). Tannins: classification and definition. Natural Product Reports *18*, 641–649.

107. Khosla, N.K., Bhagat, R.P., Gandhi, K.S., and Biswas, A.K. (1984). Calorimetric and other interaction studies on mineral—starch adsorption systems. Colloids and Surfaces *8*, 321–336.

108. Kleimann, J., Gehin-Delval, C., Auweter, H., and Borkovec, M. (2005). Super-stoichiometric charge neutralization in particle-polyelectrolyte systems. Langmuir *21*, 3688–3698.

109. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., and Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie International Edition *44*, 3358–3393.

110. De Kort, E., Minor, M., Snoeren, T., van Hooijdonk, T., and van der Linden, E. (2011). Effect of calcium chelators on physical changes in casein micelles in concentrated micellar casein solutions. International Dairy Journal *21*, 907–913.

111. Kraal, P., Jansen, B., Nierop, K.G., and Verstraten, J.M. (2006). Copper complexation by tannic acid in aqueous solution. Chemosphere *65*, 2193–2198.

112. Kraus, T.E.C., Dahlgren, R.A., and Zasoski, R.J. (2003). Tannins in nutrient dynamics of forest ecosystems - a review. Plant and Soil *256*, 41–66.

113. Kraus, T.E.C., Zasoski, R.J., Dahlgren, R.A., Horwath, W.R., and Preston, C.M. (2004). Carbon and nitrogen dynamics in a forest soil amended with purified tannins from different plant species. Soil Biology and Biochemistry *36*, 309–321.

114. De Kruif, C.G. (1999). Casein micelle interactions. International Dairy Journal *9*, 183–188.

115. De Kruif, C.G., and Zhulina, E.B. (1996). κ-casein as a polyelectrolyte brush on the surface of casein micelles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects *117*, 151–159.

116. De Kruif, C.G., Huppertz, T., Urban, V.S., and Petukhov, A.V. (2012). Casein micelles and their internal structure. Advances in Colloid and Interface Science *171–172*, 36–52.

117. Kunz, W. (2010). Specific ion effects in colloidal and biological systems. Current Opinion in Colloid & Interface Science *15*, 34–39.

118. Labille, J., Thomas, F., Bihannic, I., and Santaella, C. (2003). Destabilization of montmorillonite suspensions by Ca^{2+} and succinoglycan. Clay Minerals *38*, 173–185.

119. Labille, J., Thomas, F., Milas, M., and Vanhaverbeke, C. (2005). Flocculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides: effect of macromolecule charge and structure. J Colloid Interface Sci *284*, 149–156.

120. Lapierre, C., and Baumberger, S. (2009). Quand le bois ou la paille se substitue au pétrole... (Agro ParisTech).

121. Laskowski, J.S., Liu, Q., and O'Connor, C.T. (2007). Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. International Journal of Mineral Processing *84*, 59–68.

122. Lecasble, C. (2012). Le marc de café comme source atypique de tanins condensés dans le contrôle intégré des nématodes gastro-intestinaux chez les petits ruminants du Yucatan, Mexique. Thèse de doctorat. Faculté de médecine de Créteil.

123. Lee, J.H., Han, J.-A., and Lim, S.-T. (2009). Effect of pH on aqueous structure of maize starches analyzed by HPSEC-MALLS-RI system. Food Hydrocolloids *23*, 1935–1939.

124. Liang, Y., Hilal, N., Langston, P., and Starov, V. (2007). Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. Advances in Colloid and Interface Science *134-135*, 151–166.

125. Lin, D., Liu, N., Yang, K., Zhu, L., Xu, Y., and Xing, B. (2009). The effect of ionic strength and pH on the stability of tannic acid-facilitated carbon nanotube suspensions. Carbon *47*, 2875–2882.

126. Linden, G., and Lorient, D. (1994). Biochimie agro-industrielle: valorisation alimentaire de la production agricole (Paris; Milan; Barcelone: Masson).

127. Lindman, B., Karlström, G., and Stigsson, L. (2010). On the mechanism of dissolution of cellulose. Journal of Molecular Liquids *156*, 76–81.

128. Liu, Q., Zhang, Y., and Laskowski, J.S. (2000). The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. International Journal of Mineral Processing *60*, 229–245.

129. Lutzen, N.W., Nielsen, M.H., Oxenboell, K.M., Schulein, M., and Stentebjerg-Olesen, B. (1983). Cellulases and their Application in the Conversion of Lignocellulose to Fermentable Sugars. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences *300*, 283–291.

130. Ma, J.C., and Dougherty, D.A. (1997). The cation-π interaction. Chemical Reviews *97*, 1303–1324.

131. Ma, X., and Bruckard, W.J. (2010). The effect of pH and ionic strength on starch–kaolinite interactions. International Journal of Mineral Processing *94*, 111–114.

132. Ma, X., and Pawlik, M. (2006). Adsorption of guar gum onto quartz from dilute mixed electrolyte solutions. Journal of Colloid and Interface Science *298*, 609–614.

133. Ma, X., and Pawlik, M. (2007). Role of background ions in guar gum adsorption on oxide minerals and kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science *313*, 440–448.

134. Madadlou, A., Mousavi, M.E., Emam-Djomeh, Z., Sheehan, D., and Ehsani, M. (2009). Alkaline pH does not disrupt re-assembled casein micelles. Food Chemistry *116*, 929–932.

135. Maher, G.G. (1983). Alkali Gelatinization of Starches. Starch - Stärke *35*, 226–234.

136. Makkar, H.P. (2003). Quantification of tannins in tree and shrub foliage: a laboratory manual (Springer).

137. Manghi, M. (2002). Contributions théoriques à l'étude des polymères aux interfaces. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier - Grenoble I.

138. Marchin, S., Putaux, J.-L., Pignon, F., and Leonil, J. (2007). Effects of the environmental factors on the casein micelle structure studied by Cryo transmission microscopy and small-angle x-ray scattering/ultrasmall-angle x-ray scattering. The Journal of Chemical Physics *126*, 045101.

139. Marsh, J.T. (1941). Mercerising (London: Chapman & Hall).

140. Martin, J. (2005). Prédiction de la structure locale des protéines par des modèles de chaîne de Markov cachées. Thèse de doctorat. Université Paris Diderot.

141. Maurer, H.W. (2009). Chapter 18 - Starch in the Paper Industry. In Starch (Third Edition), James BeMiller, and Roy Whistler, eds. (San Diego: Academic Press), pp. 657–713.

142. Mazeau, K. (2011). On the external morphology of native cellulose microfibrils. Carbohydrate Polymers *84*, 524–532.

143. McMahon, D.J., and McManus, W.R. (1998). Rethinking casein micelle structure using electron microscopy. Journal of Dairy Science *81*, 2985–2993.

144. McMahon, D.J., and Oommen, B.S. (2008). Supramolecular structure of the casein micelle. J. Dairy Sci. *91*, 1709–1721.

145. Mecozzi, S., West, A.P., and Dougherty, D.A. (1996). Cation-pi interactions in aromatics of biological and medicinal interest: electrostatic potential surfaces as a useful qualitative guide. PNAS *93*, 10566–10571.

146. Medronho, B., Romano, A., Miguel, M.G., Stigsson, L., and Lindman, B. (2012). Rationalizing cellulose (in) solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. Cellulose *19*, 581–587.

147. Meikleham, N., Pizzi, A., and Stephanou, A. (1994). Induced accelerated autocondensation of polyflavonoid tannins for phenolic polycondensates. I. 13C-NMR, 29Si-NMR, X-ray, and polarimetry studies and mechanism. Journal of Applied Polymer Science *54*, 1827–1845.

148. Le Meur, M. (1984). L'amidon de maïs: comportement rhéologique ; rôle des lipides en technologie. Thèse de doctorat. Université de Nantes.

149. Meyer, E.A., Castellano, R.K., and Diederich, F. (2003). Interactions with aromatic rings in chemical and biological recognition. Angewandte Chemie International Edition *42*, 1210–1250.

150. Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D., and Ring, S.G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. Carbohydrate Research *135*, 271–281.

151. Monnet, D. (2008). Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylacés par sélection et/ou modifications structurales dirigées (Reims).

152. Morris, D.H. (2007). Flax: a health and nutrition primer (Flax Council of Canada).

153. Morris, V.J. (1990). Starch gelation and retrogradation. Trends in Food Science & Technology *1*, 2–6.

154. Motwani, T., Lanagan, M., and Anantheswaran, R.C. (2012). State of water in starch–water systems in the gelatinization temperature range as investigated using dielectric relaxation spectroscopy. Carbohydrate Polymers *87*, 24–31.

155. Mpofu, P., Addai-Mensah, J., and Ralston, J. (2004). Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: effect of polymer structure type. Minerals Engineering *17*, 411–423.

156. Muchuweti, M., Ndhlala, A.R., and Kasiamhuru, A. (2006). Analysis of phenolic compounds including tannins, gallotannins and flavanols of Uapaca kirkiana fruit. Food Chemistry *94*, 415–419.

157. Mueller-Harvey, I. (2001). Analysis of hydrolysable tannins. Animal Feed Science and Technology *91*, 3–20.

158. Muhrbeck, P., and Eliasson, A.-C. (1987). Influence of pH and ionic strength on the viscoelastic properties of starch gels — A comparison of potato and cassava starches. Carbohydrate Polymers *7*, 291–300.

159. Müller, M., Riekel, C., Vuong, R., and Chanzy, H. (2000). Skin/core micro-structure in viscose rayon fibres analysed by X-ray microbeam and electron diffraction mapping. Polymer *41*, 2627–2632.

160. Müller-Schwarze, D. (2009). Radial diffusion assay for tannins. In Hands-On Chemical Ecology, (Springer New York), pp. 81–84.

161. Nakanishi, K., Sakiyama, T., and Imamura, K. (2001). On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon. Journal of Bioscience and Bioengineering *91*, 233–244.

162. Netz, R.R., and Andelman, D. (2003). Neutral and charged polymers at interfaces. Physics Reports *380*, 1–95.

163. Nishiyama, Y. (2009). Structure and properties of the cellulose microfibril. Journal of Wood Science *55*, 241–249.

164. O'Sullivan, A.C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. Cellulose *4*, 173–207.

165. Oliveira, R. (1997). Understanding adhesion: A means for preventing fouling. Experimental Thermal and Fluid Science *14*, 316–322.

166. Van Olphen, H. (1974). Surface and colloid science: Vol. 6. Edited by Egon Matijevic, Wiley, New York, 1973. vii + 311 pp. Journal of Colloid and Interface Science 47, 267–268.

167. Van Oss, C.J., Good, R.J., and Chaudhury, M.K. (1986). The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in "hydrophobic interactions" between biopolymers and low energy surfaces. Journal of Colloid and Interface Science *111*, 378–390.

168. Özacar, M., and Şengıl, ı A. (2000). Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. Water Research 34, 1407–1412.

169. Palasiński, M. (1980). Über die Phosphorsäure der Kartoffelstärke. Starch - Stärke *32*, 405–408.

170. Parker, R., and Ring, S.G. (2001). Aspects of the Physical Chemistry of Starch. Journal of Cereal Science *34*, 1–17.

171. Parks, G.A., and De Bruyn, P. (1962). The zero point of charge oxides. The Journal of Physical Chemistry *66*, 967–973.

172. Pavlovic, S., and Brandao, P.R.. (2003). Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. Minerals Engineering *16*, 1117–1122.

173. Pearse, M.. (2003). Historical use and future development of chemicals for solid–liquid separation in the mineral processing industry. Minerals Engineering *16*, 103–108.

174. Pérez, S., and Mazeau, K. (2005). Conformations, structures, and morphologies of celluloses. Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility *2*.

175. Pezennec, S., Gauthier, F., Alonso, C., Graner, F., Croguennec, T., Brule, G., and Renault, A. (2000). The protein net electric charge determines the surface rheological properties of ovalbumin adsorbed at the air–water interface. Food Hydrocolloids *14*, 463–472.

176. Phadungath, C. (2005). The mechanism and properties of acid-coagulated milk gels. Songklanakarin Journal of Science and Technology *27*, 433–448.

177. Philippe, M., Gaucheron, F., Le Graet, Y., Michel, F., and Garem, A. (2003). Physicochemical characterization of calcium-supplemented skim milk. Le Lait *83*, 45–59.

178. Philippe, M., Legraet, Y., and Gaucheron, F. (2005). The effects of different cations on the physicochemical characteristics of casein micelles. Food Chemistry *90*, 673–683.

179. Ping, L., Brosse, N., Chrusciel, L., Navarrete, P., and Pizzi, A. (2011a). Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. Industrial Crops and Products *33*, 253–257.

180. Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z.D., and Brosse, N. (2011b). Condensed tannins extraction from grape pomace: Characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. Industrial Crops and Products *34*, 907–914.

181. Pizzi, A. (2008). Chapter 8 - Tannins: Major Sources, Properties and Applications. In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Mohamed Naceur Belgacem, and Alessandro Gandini, eds. (Amsterdam: Elsevier), pp. 179–199.

182. Plank, J., and Bian, H. (2010). Method to assess the quality of casein used as superplasticizer in self-levelling compounds. Cement and Concrete Research *40*, 710–715.

183. Polewski, K., Kniat, S., and Slawinska, D. (2002). Gallic acid, a natural antioxidant, in aqueous and micellar environment: spectroscopic studies. Curr. Top. Biophys *26*, 217–227.

184. Qi, P.X. (2007). Studies of casein micelle structure: the past and the present. Le Lait *87*, 363–383.

185. Rao, M.A., Okechukwu, P.E., Da Silva, P.M.S., and Oliveira, J.C. (1997). Rheological behavior of heated starch dispersions in excess water: role of starch granule. Carbohydrate Polymers *33*, 273–283.

186. Ravishankar, S.A., Pradip, and Khosla, N.K. (1995). Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers. International Journal of Mineral Processing *43*, 235–247.

187. Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Adnan, R., and Sani Ibrahim, M. (2007). Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. Corrosion Science 49, 402–417.

188. Ross, A.R.S., Ikonomou, M.G., and Orians, K.J. (2000). Characterization of dissolved tannins and their metal-ion complexes by electrospray ionization mass spectrometry. Analytica Chimica Acta *411*, 91–102.

189. Sandås, S.E., and Salminen, P.J. (1991). Pigment-cobinder interactions and their impact on coating rheology, dewatering, and performance. Tappi Journal *74*, 179–187.

190. Schmidt, M.A. (2012). Tannins in Natural Soil Systems. Thèse de doctorat. Miami University.

191. Schofield, P., Mbugua, D.M., and Pell, A.N. (2001). Analysis of condensed tannins: a review. Animal Feed Science and Technology *91*, 21–40.

192. Schulz, N.F., and Cooke, S.R.B. (1953). Froth Flotation of Iron Ores. Adsorption of Starch Products and Laurylamine Acetate. Ind. Eng. Chem. *45*, 2767–2772.

193. Seemann, H., Winter, R., and Royer, C.A. (2001). Volume, expansivity and isothermal compressibility changes associated with temperature and pressure unfolding of staphylococcal nuclease. Journal of Molecular Biology *307*, 1091–1102.

194. Seguchi, M., and Yamada, Y. (1989). Study of proteins extracted from the surface of wheat starch granules with sodium dodecyl sulfate. Cereal Chemistry *v. 66(3) p. 193-196*.

195. Servagent-Noinville, S., Revault, M., Quiquampoix, H., and Baron, M.-H. (2000). Conformational changes of bovine serum albumin induced by adsorption on different clay surfaces: FTIR analysis. Journal of Colloid and Interface Science *221*, 273–283.

196. Sevenou, O., Hill, S.., Farhat, I.., and Mitchell, J.. (2002). Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. International Journal of Biological Macromolecules *31*, 79–85.

197. Silva, N.N., Piot, M., de Carvalho, A.F., Violleau, F., Fameau, A.-L., and Gaucheron, F. (2013). pH-induced demineralization of casein micelles modifies their physico-chemical and foaming properties. Food Hydrocolloids *32*, 322–330.

198. Simon, S.A., Disalvo, E.A., Gawrisch, K., Borovyagin, V., Toone, E., Schiffman, S.S., Needham, D., and McIntosh, T.J. (1994). Increased adhesion between neutral lipid bilayers: interbilayer bridges formed by tannic acid. Biophysical Journal *66*, 1943–1958.

199. Simonin, H., Guyon, C., Orlowska, M., de Lamballerie, M., and Le-Bail, A. (2011). Gelatinization of waxy starches under high pressure as influenced by pH and osmolarity: Gelatinization kinetics, final structure and pasting properties. LWT - Food Science and Technology *44*, 779–786.

200. Slabbert, N. (1992). Complexation of condensed tannins with metal ions. In Plant Polyphenols, (Springer), pp. 421–436.

201. Stana-Kleinschek, K., and Ribitsch, V. (1998). Electrokinetic properties of processed cellulose fibers. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects *140*, 127–138.

202. Stana-Kleinschek, K., Strnad, S., and Ribitsch, V. (1999). Surface characterization and adsorption abilities of cellulose fibers. Polymer Engineering & Science *39*, 1412–1424.

203. Stana-Kleinschek, K., Kreze, T., Ribitsch, V., and Strnad, S. (2001). Reactivity and electrokinetical properties of different types of regenerated cellulose fibres. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects *195*, 275–284.

204. Stana-Kleinschek, K., Ehmann, H.M., Spirk, S., Doli\vska, A., Fasl, H., Fras-Zemlji\vc, L., Kargl, R., Mohan, T., Breitwieser, D., and Ribitsch, V. (2013). Cellulose and Other Polysaccharides Surface Properties and Their Characterisation. In The European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE), (Springer), pp. 215–251.

205. Steeneken, P.A.M. (1989). Rheological properties of aqueous suspensions of swollen starch granules. Carbohydrate Polymers *11*, 23–42.

206. Stephen, A.M., and Phillips, G.O. (2010). Food Polysaccharides and Their Applications (CRC Press).

207. Sterling, C. (1978). Textural Qualities and Molecular Structure of Starch Products. Journal of Texture Studies *9*, 225–255.

208. Sun, R., Lawther, J.M., and Banks, W.B. (1997). A tentative chemical structure of wheat straw lignin. Industrial Crops and Products *6*, 1–8.

209. Suortti, T., Gorenstein, M.V., and Roger, P. (1998). Determination of the molecular mass of amylose. Journal of Chromatography A *828*, 515–521.

210. Theng, B.K.G. (1982). Clay-Polymer Interactions: Summary and Perspectives. Clays and Clay Minerals *30*, 1–10.

211. Tondi, G. (2009). Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovants–Mousses rigides et produits de préservation bois. Thèse de doctorat. Université de Nancy.

212. Tsui, E., Cortalezzi, M., and Wiesner, M. (2007). Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors. Journal of Membrane Science *306*, 8–15.

213. Tuinier, R., and Kruif, C.G. de (2002). Stability of casein micelles in milk. The Journal of Chemical Physics *117*, 1290–1295.

214. Vivas, N., de Gaulejac, N.V., and Nonier, M.F. (2002). Mise au point sur les tanins øenologiques et bases d’une nouvelle définition qualitative. L’OIV *853*, 175.

215. Waigh, T.A., Gidley, M.J., Komanshek, B.U., and Donald, A.M. (2000). The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach. Carbohydrate Research *328*, 165–176.

216. Walstra, P. (1999). Casein sub-micelles: do they exist? International Dairy Journal *9*, 189–192.

217. Wang, J., Somasundaran, P., and Nagaraj, D.R. (2005). Adsorption mechanism of guar gum at solid–liquid interfaces. Minerals Engineering *18*, 77–81.

218. Waterman, P.G., and Mole, S. (1994). Analysis of phenolic plant metabolites (Blackwell Scientific Oxford).

219. Weisseborn, P.K., Warren, L.J., and Dunn, J.G. (1995). Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects *99*, 11–27.

220. Weissenborn, P.K. (1996). Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. International Journal of Mineral Processing *47*, 197–211.

221. Wieland, S. (2007). Utilisation d'adhésifs respectueux de l'environnement pour la fabrication de panneaux dérivés du bois à faible émission de formaldéhyde–caractérisation des paramètres de pressage–évaluation des propriétés des panneaux. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré Nancy I.

222. Yamamoto, H., Makita, E., Oki, Y., and Otani, M. (2006). Flow characteristics and gelatinization kinetics of rice starch under strong alkali conditions. Food Hydrocolloids *20*, 9–20.

223. Yoon, S.-Y., and Deng, Y. (2004). Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. J Colloid Interface Sci *278*, 139–145.

224. Yu, W.H., Li, N., Tong, D.S., Zhou, C.H., Lin, C.X.C., and Xu, C.Y. (2013). Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review-article in press-http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.003. Applied Clay Science.

225. Zauscher, S., and Klingenberg, D.J. (2000). Normal forces between cellulose surfaces measured with colloidal probe microscopy. Journal of Colloid and Interface Science *229*, 497–510.

226. Zhang, S., Li, F.-X., Yu, J., and Hsieh, Y.-L. (2010). Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution. Carbohydrate Polymers *81*, 668–674.

227. Zhao, H., Kwak, J.H., Conrad Zhang, Z., Brown, H.M., Arey, B.W., and Holladay, J.E. (2007). Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. Carbohydrate Polymers *68*, 235–241.

228. Zhu, W.X., Gayin, J., Chatel, F., Dewettinck, K., and Van der Meeren, P. (2009). Influence of electrolytes on the heat-induced swelling of aqueous dispersions of native wheat starch granules. Food Hydrocolloids *23*, 2204–2211.

229. Zipp, A., and Kauzmann, W. (1973). Pressure denaturation of metmyoglobin. Biochemistry *12*, 4217–4228.

230. Zobel, H.F. (1988). Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review. Starch - Stärke *40*, 44–50.

231. Zobel, H.F. (1992). Starch granule structure. Developments in Carbohydrate Chemistry 1–36.

Sites internet

232. B. Bellon, « Les lipides - Biochimie », 1994. http://sites.univ-provence.fr/wabim/d_agora/bioch.html. [Consulté le: 19-sept-2013].

233. S. Bouquelet, « Protéines alimentaires - Protéines animales : celles du lait », 2008. http://biochim-agro.univ-lille1.fr/proteines/co/Module_Proteines_4.html. [Consulté le: 12-sept-2013].

234. M. Chaplin, « Kosmotropes and Chaotropes », 2013. http://www.lsbu.ac.uk/water/kosmos.html. [Consulté le: 20-sept-2013].

235. S. Pérez et W. Mackie, « Structure and morphology of cellulose », 2001. http://glyco3d.cermav.cnrs.fr/lessons/cellulose/. [Consulté le: 12-juill-2012].

236. « Huile de lin ». http://www.dotapea.com/huiledelin.htm. [Consulté le: 23-sept-2013].

237. « L'oeuf ». http://www.dotapea.com/oeuf.htm. [Consulté le: 19-sept-2013].

238. « Présentation de la filière Lin - Coop de France ». http://www.coopdefrance.coop/fr/41/lin/. [Consulté le: 23-sept-2013].

ANNEXE 4

PROGRAMME NATIONAL DE RECHERCHE
SUR LA CONNAISSANCE ET LA CONSERVATION DES MATERIAUX DU PATRIMOINE CULTUREL
(PNRCC)
Appel à projets de recherche 2011

Ministère de la Culture et de la Communication



PaTerre+
Interactions argiles/biopolymères :
Patrimoine architectural en Terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale
09/2011-09/2013

Groupe de travail 2

Mises au point de protocoles pour mesurer les performances, la durabilité et la compatibilité d'enduits de protection en terre et biopolymères

---

Septembre 2013



Estel Colas, Ann Bourges
Laboratoire LRMH
29, rue de Paris
77420 Champs sur Marne

Le projet **Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural en Terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale (PaTerre+)** est financé par le Ministère de la Culture et de la Communication (MCC) dans le cadre de l'appel à projets de recherche 2011 du PNRCC (Programme National de Recherche sur la Connaissance et la Conservation des Matériaux du Patrimoine Culturel).

Ce projet, initié en septembre 2011 et qui se poursuivra jusqu'en septembre 2013, rassemble 3 partenaires de recherche :

- CRAterre-ENSAG
- l'unité de recherche AE&CC de l'ENSA Grenoble
- le laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH)

Le présent document correspond au rapport du groupe de travail 2, intitulé « Mises au point de protocoles pour mesurer les performances, la durabilité et la compatibilité d'enduits de protection en terre et biopolymères ». Ce groupe de travail est piloté par le LRMH, avec la participation de CRAterre-ENSAG.

SOMMAIRE

I. Introduction

1. Contexte de l'étude

A travers le monde, de nombreux sites culturels ou ayant un intérêt patrimonial sont construit en terre crue. La préservation de ces sites est donc une préoccupation contemporaine qui se définit généralement par la protection de ces sites par des recouvrements en enduit de terre. Ainsi, la pérennité de ces enduits et leur compatibilité avec le substrat à conserver sont des priorités pour mener à bien les techniques de conservation dans le respect des chartes régissant les biens culturels.

Traditionnellement, les méthodes de construction de matériau en terre ont introduits des agents naturels variés pouvant aller de l'excrément d'animaux, au blanc d'œuf, algues ou cactus. L'ajout de ces biopolymères naturels modifie les propriétés du matériau terre et participe à augmenter sa résistance à l'érosion par les pluies et le vent. Toutefois, les données scientifiques décrivant la modification des propriétés du matériau terre liée à l'ajout de biopolymères naturels sont réduites ou manquantes. Il semblerait que ces macromolécules introduites réagissent spécifiquement avec les complexes argilo-humiques des terres et participent à leur réorganisation ou restructuration par la création de ponts de liaisons chimiques entre les particules argileuses, renforçant ainsi la microstructure du matériau élaboré.

L'introduction de macromolécules naturels dans le matériau terre vise à améliorer les propriétés finales du matériau, notamment la résistance mécanique et à l'abrasion. Leur intérêt principal repose sur le fait que ces adjuvants naturels n'altèrent pas la perméabilité à la vapeur d'eau, propriété cruciale à la bonne tenue dans le temps des constructions en terre sur lesquels les phénomènes de condensation sont très préjudiciables. De plus, la très grande variété des biopolymères naturels utilisables les rendent ainsi facilement disponibles et ne nécessitant parfois aucune de préparation préalable.

Cette étude s'inscrit dans le groupe de travail 2 du projet PNRCC PaTerre+. Il intervient à la suite du groupe de travail 1 qui a permis de mettre en évidence la multitude des utilisations de biopolymères naturels et de préciser les recettes d'utilisation connues de par le monde.

L'objet de cette étude est de contribuer à l'élaboration de protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre et biopolymères naturels.

Le choix et la description des matières premières et des biopolymères naturels testés sont décrit par la suite ainsi que le protocole d'évaluation des propriétés des matériaux en terre et biopolymères.

Ce rapport intermédiaire décrit et caractérise les matières premières utilisées pour les essais de laboratoire. La description des tâches 6, 7 et 8 incombant au groupe de travail 2 seront décrites dans les rapports ultérieurs, n'étant dues qu'à la fin du projet.

2. Matières premières et biopolymères naturels

La matière première de notre étude est de la terre Brune qui est utilisée pour la fabrication de bloc et d'enduit. La confection des blocs a été réalisée à l'aide de la terre

Brune écrêtée à 10 mm tandis que la terre Brune ayant servie à la confection des enduits est plus fine, tamisée à 5 mm.
Afin de réduire le retrait des blocs et des enduits lors de leur confection, du sable dont les grains ont un diamètre compris entre 0,1 et 5 mm a été ajouté.
De la paille, fournit par CraTerre, entre également dans la composition des enduits.
Les recettes des blocs et des enduits en terre sont décrites dans la partie II.1 de ce présent rapport.

Les biopolymères naturels testés ont été utilisés :

- en application sous forme de coating pouvant pénétrer directement dans le substrat ;
- en ajout dans l'eau de gâchage des enduits appliqués sur le substrat.

Les différents biopolymères naturels testés et leurs modes d'application sélectionnés sont résumés dans le tableau 1.

Biopolymères	**Coating**	**Enduit**
Huile de lin (HL)	X	X
Blanc d'œuf (BO)		X
Colle de farine (CF)	X	

Tableau 1 : Description du mode d'application des biopolymères naturels testés en fonction de leur nature.

Recettes :

L'huile de lin utilisée est une huile première pression à froid provenant de l'Huilerie de l'Orme Creux. Elle est appliquée directement sur les blocs ou à raison de 1% en volume lors du gâchage de l'enduit.
Le blanc d'œuf est quant à lui ajouter à l'enduit lors de sa préparation pour des proportions de 1 blanc d'œuf pour 5L d'enduit.
La colle de farine dont la recette est reportée en Annexe, est appliquée directement sur les blocs.

3. Pré-protocole d'essai de l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité des enduits et des applications de biopolymeres naturels appliqués aux terres crues

Une couche protectrice des terres crues peut être appliquée comme un enduit ou directement sur la surface et doit répondre à des critères spécifiques. Elle doit :

- être facile à appliquer ;
- prouver sa résistance à la pénétration et à l'abrasion de l'eau ;
- présenter une bonne adhérence ou pénétration dans le substrat ;
- ne pas modifier les propriétés de transfert de vapeur d'eau du substrat ;
- présenter des propriétés mécaniques appropriées à l'interface avec le matériau non-traité.

L'objet de cette étude est de mettre en place des protocoles d'évaluation des propriétés des enduits de protection en terre et biopolymère et leur évolution dans le

temps. Le pré-protocole d'essai vise à déterminer la faisabilité des méthodes de mesure aux enduits en terre et biopolymères (tableau 2).

	Méthodes	Lab	IS	C/E	Propriétés	Géométrie des éprouvettes
Ouvrabilité	Pénétration (mm)	X	X	E	Consistance	_
	Etalement (%)	X	X	E	Ouvrabilité	_
Efficacité	Contact à l'éponge	X	X	C-E	Capillarité	
	Angle de contact	X		C-E	Hydrophobicité	
	Résistance à l'abrasion (brosse et scotch)	X	X	C-E	Mécanique	
	MEB	X		C-E	Microstructure	Fragments
	Porosimétrie mercure	X		C-E	Microstructure	Fragments
Compatibilité	Perméabilité à la vapeur d'eau	X		C-E	Transfert hygrique	
	Module élastique	X		C-E	Mécanique	
	Retrait	X	X	C-E	Mécanique	
	Dilatation hygrique	X		C-E	Mécanique	
	Wedge Splitting	X		E	Mécanique	
Durabilité	Exposition naturelle	X	X	C-E		
	Rugosimétrie	X		C-E	Mécanique de surface	
	IRTF	X		C-E	Chimique	Fragments

Tableau 2 : Protocole d'essai d'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité des biopolymères naturels appliqués au cas des terres crues. Lab : laboratoire ; IS : In-situ ; C : Coating ; E : Enduit.

La première partie de ce rapport s'attache à caractériser les matériaux de l'étude, la terre Brune entrant dans la composition des blocs et des enduits dont seule leur granulométrie diffère. Elle comprend également la caractérisation des blocs et des enduits eux-mêmes, matériaux support de l'étude des biopolymères naturels.

Dans la seconde partie de ce rapport, les premiers résultats d'évaluation des propriétés des enduits en terre et biopolymères sont présentés avant de conclure sur les perspectives décrivant la suite de ce groupe de travail 2.

II. Caractérisation des matériaux

1. Façonnage des éprouvettes

Les protocoles d'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la durabilité et de la compatibilité des enduits en terre et biopolymères naturels ont été mis en place sur des matériaux substrats blocs ainsi que sur des matériaux de recouvrement, soit des enduits terre/sable/paille (TSP). Les recettes de base des blocs et des enduits sont résumées dans le tableau 3.

Matériaux	**Ratio en Volume**	**Quantité d'eau Wc**
Bloc : Terre/Sable/Eau	3:1:0,8	0,25
Enduit : Terre/Sable/Paille/Eau	3:1:1:1,7	0,28

Tableau 3 : Recettes des blocs et des enduits en terre crue utilisés comme matériaux supports.

Les blocs ont été façonnés à l'aide d'un canevas PVC commandé sur mesure afin de pouvoir réaliser des éprouvettes blocs de dimension 10x10x5 cm (figure 1a). Ces éprouvettes sont soit utilisées pour une application directe des biopolymères naturels sous forme de coating, soit recouvertes d'un enduit d'une épaisseur de 1 cm appliqués après séchage des blocs. Cet enduit d'épaisseur 1 cm est appliqué sur la face 10x10 cm des blocs et réalisé à l'aide d'une rehausse métallique de 1 cm positionné sous le canevas PVC.

Afin d'évaluer le retrait, les modules d'élasticité, ainsi que les coefficients de perméabilité à la vapeur d'eau, des disques d'enduit et enduit-biopolymère ont également été modelés à l'aide de cercles PVC de diamètre interne égal à 10,4 cm et de hauteur 1 cm (figure 1b).

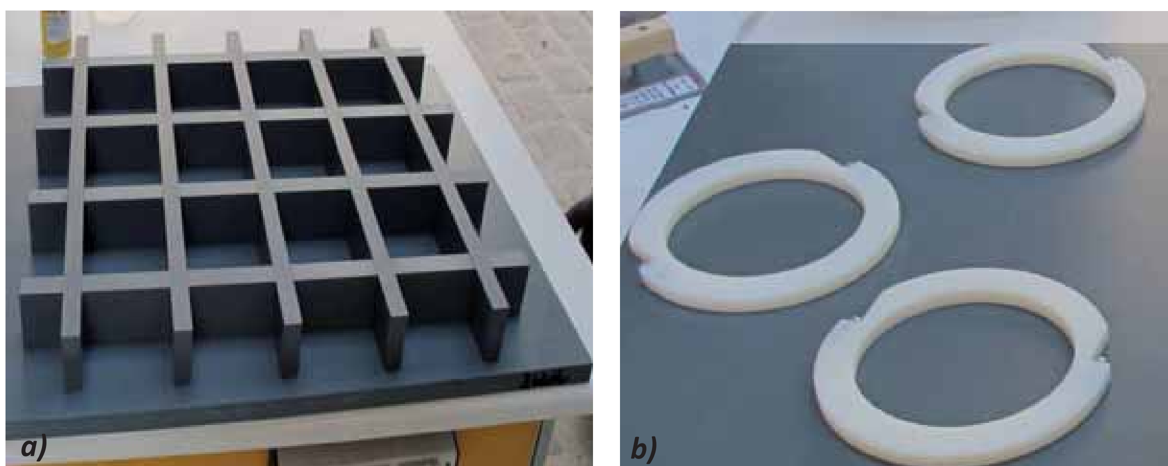


Figure 1 : Façonnage des blocs : *a)* canevas servant à façonner les pavés-blocs ; *b)* cercles PVC.



Figure 2 : Cliché photographique des éprouvettes façonnées à l'aide des moules PVC.

2. Granulométrie

Les courbes de distribution granulométrique sont le résultat combiné d'une évaluation par tamisage, l'ouverture de maille du plus petit tamis utilisé étant de 80 µm, et par récupération de la fraction fine par sédimentation granulométrique suivant la loi de Stockes afin d'évaluer la proportion de la fraction argileuse *f*<2µm (figure 3).

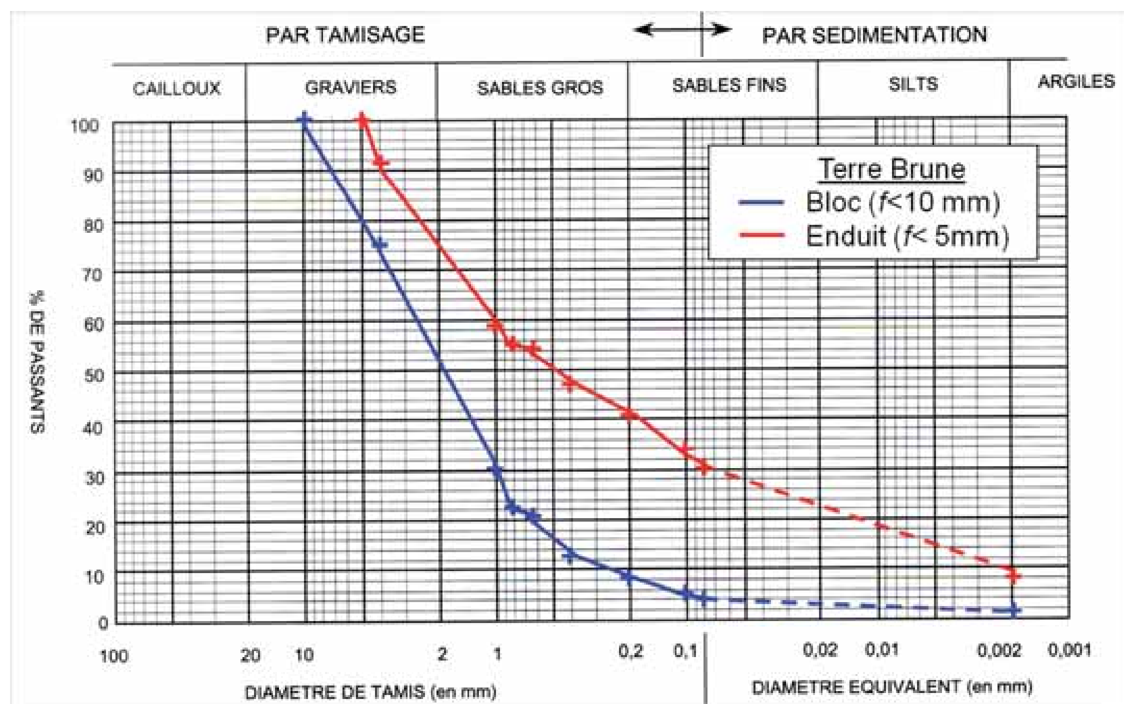


Figure 3 : Distributions granulométriques de la terre Brune utilisée pour la fabrication des blocs (*f*<10 mm) et des enduits (*f*<5 mm).

3. Identification minéralogique par la méthode de diffraction des rayons X

Les phases minérales constitutives de la terre sont primordiales car elles vont pouvoir influencer par la suite les propriétés du matériau élaboré à l'aide de cette terre. L'identification des phases minérales a été réalisée sur la fraction inférieure à 80 µm. Les phases minérales argileuses possèdent des propriétés de plasticité et de gonflement qui

vont jouer un rôle déterminant dans le comportement des terres et des matériaux formés. C'est pour cela qu'une identification spécifique de la quantité et de la nature des phases argileuses a été réalisée sur la fraction la plus fine (*f*<2 µm).

3.1. Fraction inférieure à 80 µm

L'identification des phases cristallines constitutives de la fraction granulométrique inférieure à 80 µm a été déterminée par une analyse par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance de Brucker® utilisant un système Bragg-Brentano équipé d'un tube de rayon X au Cobalt (λ=1,789 Å). L'analyse sur poudre de la fraction *f*<80µm est réalisée pour les conditions d'analyse suivantes : 40 kV, 35 mA, 0,03° 2θ, 3s, pour un domaine angulaire de 3 à 75° en 2θ.

Cette analyse a révélé une majorité de quartz, de feldspaths (microcline et albite), de muscovite (illite), de kaolinite et de chlorite. La calcite et une phase ferreuse probablement de l'hématite constitue les phases minoritaires (figure 4).

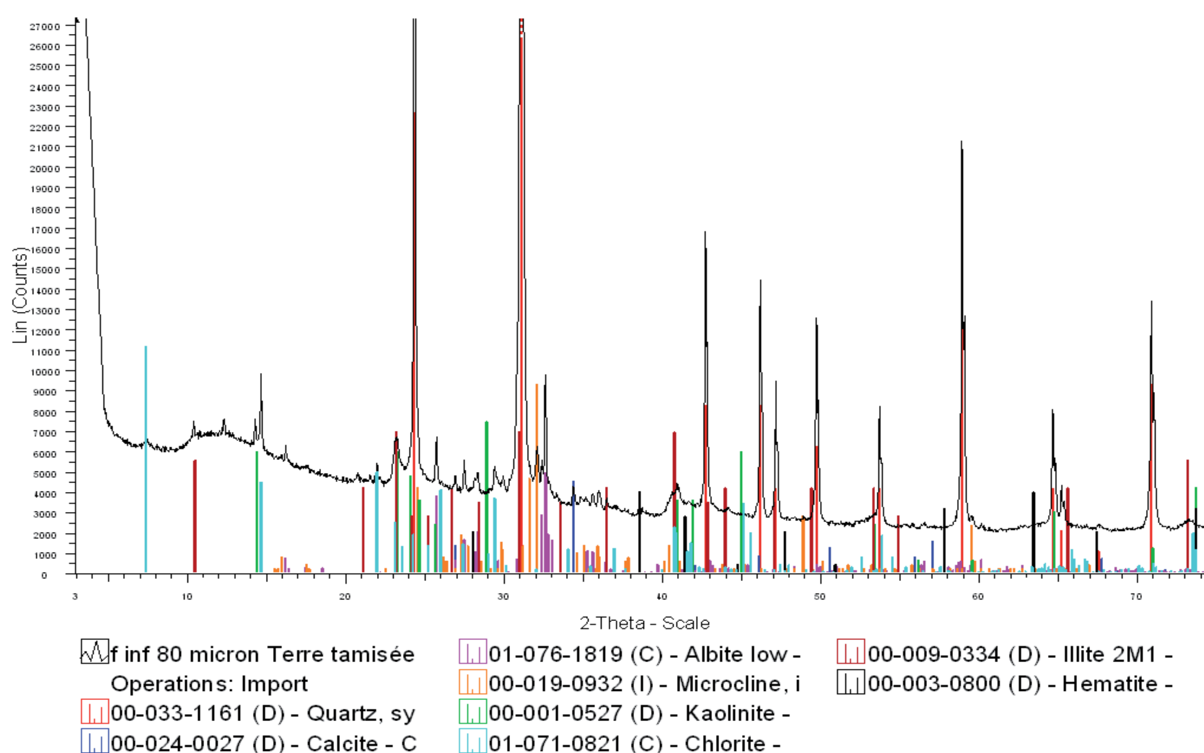


Figure 4 : Diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la fraction granulométrique inférieure à 80 µm sur la terre Brune.

3.2. Fraction inférieure à 2 µm

La quantification de la fraction argileuse dont la définition granulométrique marque une limite supérieure de taille de particules à 2 µm, se fait par une méthode de sédimentation gravimétrique selon la loi de Stockes.

La fraction inférieure à 80 µm est mise en suspension, pour une concentration de 45 $g.l^{-1}$, et a subie un traitement pour éliminer les matières organiques selon la procédure décrite en

Annexe. A la suite de ce traitement dont la durée a été d'environ une semaine, la solution est rincée et s'avère être stable.
La récupération des 7 premiers centimètres de suspension, après 6 heures de sédimentation, est répétée cycliquement afin d'évaluer la quantité totale de la fraction fine (figure 5).

Après 13 cycles de récupération, la fraction fine est totalement récupérée et représente 26,4 % de la fraction inférieure à 80 µm soit 7,9 % de la terre tamisée à 5 mm utilisée pour les enduits et 1,1 % de la terre écrêtée à 10 mm entrant dans la composition des blocs.

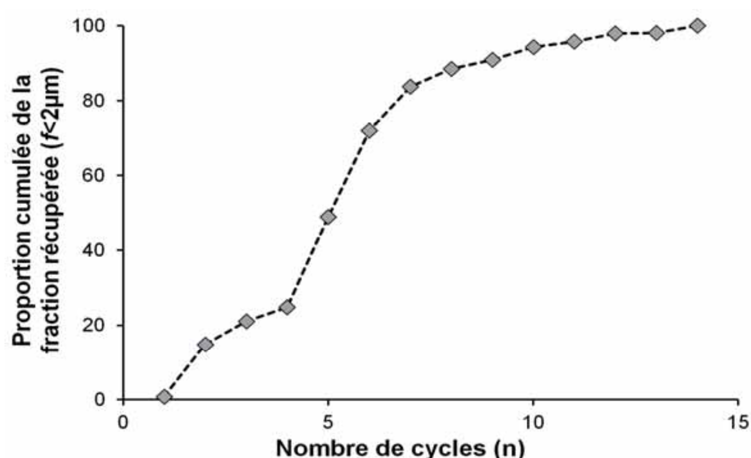


Figure 5 : Suivi cyclique de la récupération de la fraction argileuse (*f*<2 µm) selon la procédure gravimétrique.

L'identification des phases minérales argileuses dans la fraction fine est effectuée sur des lames orientées préparées selon la méthode de transfert sur filtre ou Transfert Filter (Moore & Reynolds, 1997). Après remise en suspension de la fraction fine déshydratée et un passage aux ultrasons, la suspension est filtrée sur un filtre millipore à l'aide d'un Buchner. Suite à la succion exercée par le vide dans le Büchner, les particules argileuses s'orientent dans le plan normal aux espaces interfoliaires.

L'analyse par diffraction des rayons X est ensuite réalisée sur une gamme angulaire de 3 à 35° en 2θ pour différents états de la pâte orientée : pour des conditions normales (20°C, 50%HR_ AD), après saturation à l'éthylène glycol (EG), après saturation à l'hydrazine (HY) et après un chauffage à 550°C pendant 1 heure (CH). Les saturations à l'EG ou à l'HY sont effectuées par transit dans un dessiccateur à atmosphère saturée en EG et HY pendant 24 heures.

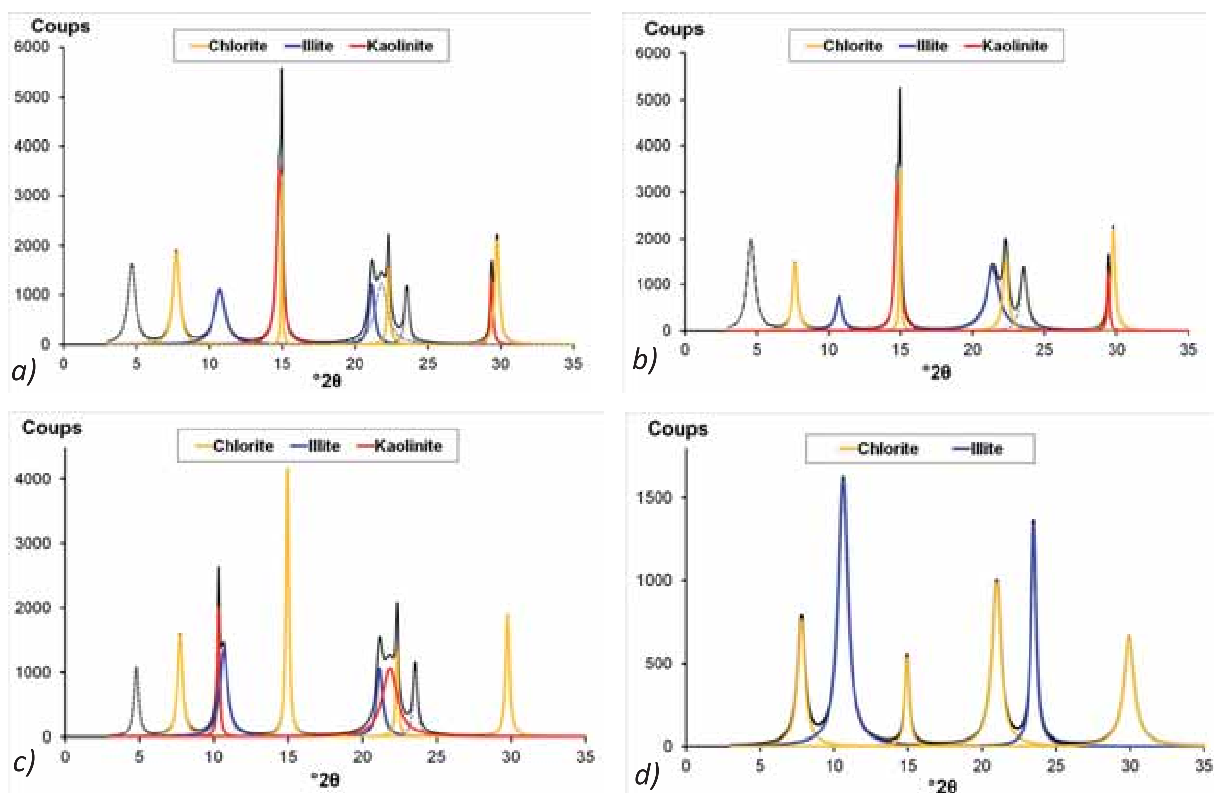


Figure 6 : Analyses de la fraction fine (*f*< 2µm) de la terre Brune : diffractogrammes des différents traitements appliqués sur la préparation : *a*) AD, *b*) EG, *c*) HY et *d*) CH.

Les diffractogrammes de la fraction fine révèlent la présence résiduelle de quartz. La fraction fine est constituée de kaolinite, de chlorite et d'illite pour des proportions respectives de 44%, 28% et 28% (figure 6). Ainsi, les phases minérales argileuses identifiées ne sont pas des phases gonflantes. La raie de diffraction observable sur les diffractogrammes AD, EG et HY aux plus petits angles pourrait être caractéristique d'une superstructure argileuse qui se dégrade au même titre que la kaolinite après le traitement par chauffage. Ceci pourrait également provenir d'un artefact lié à la soustraction du bruit de fond lors du traitement.

4. Indice de plasticité et limites d'Atterberg

L'évaluation des limites d'Atterberg est réalisée selon les normes NF P94-051 et XP CEN/ISO/TS 17892-12.

La limite de liquidité W*l* est déterminée par la méthode de la coupelle de Casagrande sur la fraction inférieure à 400 µm. Elle consiste à appliquer un nombre de chocs compris entre 15 et 35 à l'aide de la coupelle de Casagrande de tel sorte que dans cet intervalle de chocs, la rainure préalablement "inscrite" dans la pâte de terre se referme sur une hauteur de 1 cm (figure 7). Pour ces conditions, la quantité d'eau est déterminée par une pesée avant et après séchage de la pâte à 105°C.

La mesure de la limite de liquidité a été répétée trois fois et correspond à une limite de liquidité de la terre Brune (*f*<400 µm) de **28,1 ±1,8 %** utilisée pour la confection du substrat et des enduits.

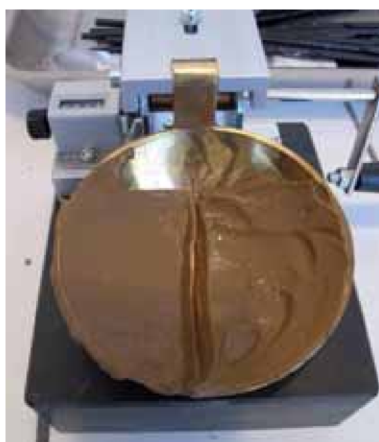


Figure 7 : Mesure de la limite de liquidité par la méthode de la coupelle de Casagrande.



Figure 8 : Mesure de la limite de plasticité.

La mesure de la limite de plasticité W*p* consiste à réaliser un cylindre de pâte de terre (*f*<400 µm) de 3 mm de diamètre et de 10 à 15 cm de longueur. Lorsque le soulèvement par le milieu du tube formé mène à la rupture, la limite de plasticité est atteinte (figure 8) et est déterminée par pesée gravimétrique de la pâte avant et après séchage à 105°C.

La mesure de la limite de plasticité a été répétée trois fois et correspond à une limite de plasticité sur la fraction inférieure à 400 µm de **18,7 ±0,6%**.

Ainsi, ces deux limites d'Atterberg mesurées, il est possible de calculer un indice de plasticité Ip correspondant à l'étendu du domaine entre les limites de liquidité et de plasticité.

$$Ip = W_l - W_p$$

L'indice de plasticité Ip est dans le cas de la terre Brune égale à 9,4. Cette valeur correspond à la définition d'un sol moyennement plastique (tableau 4), ce qui corrobore les identifications de phases argileuses non gonflantes obtenues par diffraction des rayons X.

Indice de plasticité Ip	***Degré de plasticité***
0 < Ip < 5	Non plastique
5 < Ip < 15	Moyennement plastique
15 < Ip < 40	Plastique
Ip > 40	Très plastique

Tableau 4 : Classification des sols en fonction de la valeur de l'indice de plasticité Ip.

5. Ouvrabilité de la terre Brune tamisée à 5 mm et de l'enduit TSP

Les méthodes de détermination des propriétés rhéologiques de la terre ont été appliquées sur la terre Brune tamisée à 5 mm et sur l'enduit terre/sable/paille (TSP). La mesure sur la terre Brune écrêtée à 10 mm et dédiée à la confection du substrat n'est pas rendu possible par la présence d'agrégats de grande taille qui pourrait être préjudiciable au malaxeur.

5.1. Cône de pénétration

Les mesures de consistance sont réalisées par la méthode du cône de pénétration (EN 413-2, 1994) qui consiste à laisser tomber un cône de masse et de forme normalisées, dans une pâte contenue dans un récipient cylindrique et à mesurer sa pénétration. Cette mesure est effectuée sur la terre Brune tamisée à 5 mm et sur l'enduit TSP pour des teneurs en eau croissantes (figure 9).

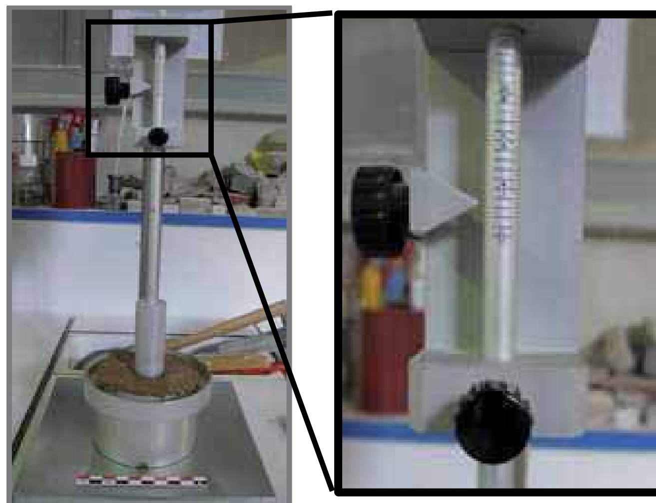


Figure 9 : Photographies décrivant la mesure des propriétés de consistance de la terre Brune et de l'enduit TSP par la méthode du cône de pénétration.

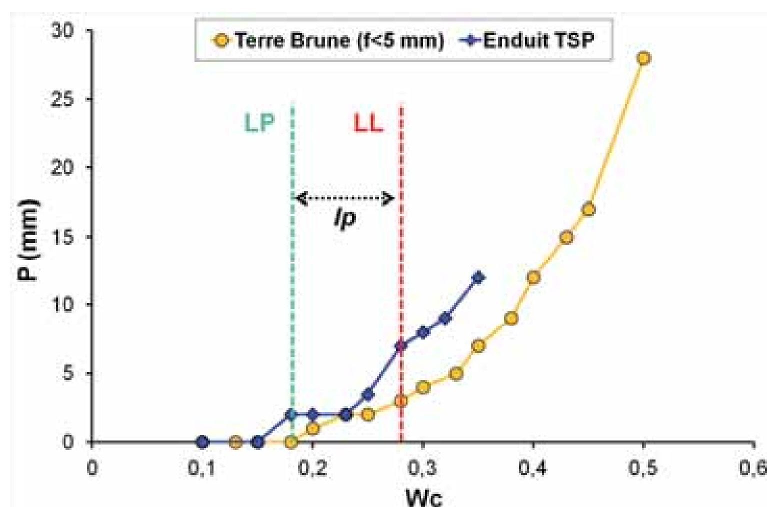


Figure 10 : Evolution de la pénétration du cône en fonction de la teneur en eau dans la terre Brune (*f*<5mm) et sur l'enduit TSP. Les limites d'Atterberg de la terre Brune sont reportées sur le graphique

Pour la terre Brune tamisée à 5 mm, l'évolution des valeurs de pénétration montrent une bonne correspondance avec les limites d'Atterberg préalablement déterminées sur la terre Brune. Pour des teneurs en eau en deçà de la limite de plasticité, les valeurs de pénétration sont nulles. Elles semblent suivre une évolution croissante et linéaire dans le domaine plastique, entre les limites de plasticité et de liquidité. Une fois la limite de liquidité dépassée, les valeurs de pénétration montrent un accroissement quasi-exponentiel.

En revanche pour l'enduit TSP, l'évolution des mesures de pénétration diffère quelque peu des limites d'Atterberg mesurées sur la terre Brune. Ainsi, l'ajout de paille et de sable pour la réalisation de l'enduit TSP influence les mesures de consistance. Bien que les mesures de pénétration montrent une évolution plus irrégulière que dans le cas de la terre Brune tamisée à 5 mm, l'enduit TSP apparaît plus plastique. Ceci se note par des valeurs de pénétration plus élevées pour des teneurs en eau équivalentes, et plus particulièrement dans la gamme des faibles teneurs en eau.

La consistance optimum de la terre Brune tamisée à 5 mm et de l'enduit TSP se situerait alors dans une gamme de teneurs en eau délimitée par les limites d'Atterberg soit entre Wc=0,18 et Wc=0,28.

5.2. Mesure de l'étalement

La mesure de l'étalement suit la norme EN 459-2 (2001). Pour des teneurs en eau croissantes, la pâte façonnée est soumise à 15 chocs exercés par le bras de la plaque support d'une hauteur de chute de 10 cm. L'étalement est ensuite estimé (figure 11) par la mesure du diamètre avant et après les chocs selon l'équation suivante :

$$E(\%)= 100 \, (D-Di)/D$$

avec : E, l'étalement en pourcentage, D, le diamètre final après les 15 chocs et Di, le diamètre de départ

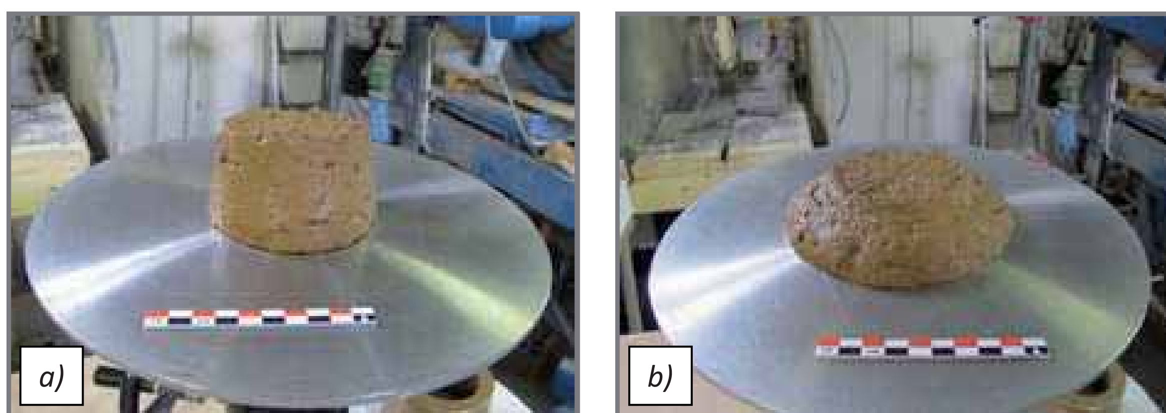


Figure 11 : Photographies de la mesure de l'étalement sur l'enduit avant (*a*) et après (*b*) l'application des chocs (Wc=0,30).

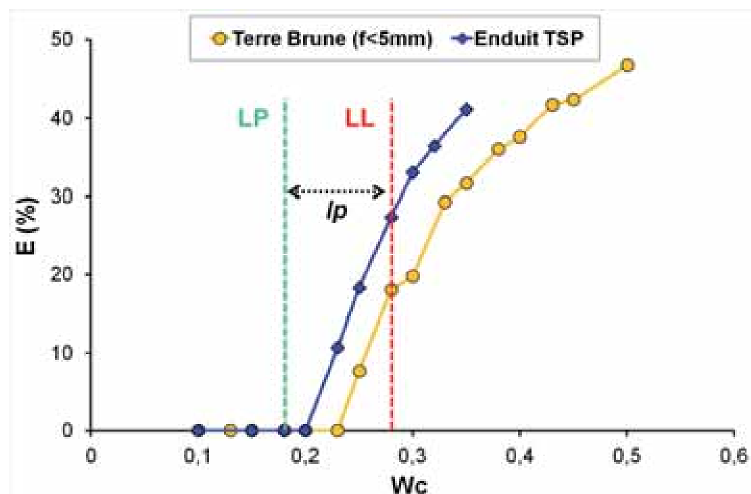


Figure 12 : Evolution de la mesure de l'étalement de la terre Brune (*f*<5 mm) et de l'enduit TSP en fonction de la teneur en eau.

Les mesures d'ouvrabilité ont été déterminées sur la terre Brune tamisée à 5 mm et sur l'enduit TSP par la mesure de l'étalement pour des teneurs en eau, Wc, croissantes.

Pour la terre Brune tamisée à 5 mm ainsi que pour l'enduit TSP, les mesures confirment leur différence de comportement rhéologique. Ainsi, l'ajout de sable et de paille dans le mélange enduit TSP permet d'introduire une quantité d'eau plus faible dans l'enduit pour atteindre des valeurs d'ouvrabilité équivalentes à celles de la terre Brune tamisée à 5 mm.

A teneur en eau équivalente (Wc=0,25), les valeurs de pénétration sont peu modifiées entre la terre Brune tamisée à 5 mm et l'enduit TSP tandis que les mesures d'étalement de l'enduit TSP sont bien supérieures à celles de la terre Brune tamisée à 5 mm (tableau 5).

A consistance similaire, l'ajout de paille et de sable double l'ouvrabilité de l'enduit et sa capacité de couvrement.

Wc=0,25	**Terre Brune *f*< 5 mm**	**Enduit TSP**
P (mm)	2	3,5
E (%)	7,7	18,3

Tableau 5 : Récapitulatif des mesures de consistance et d'ouvrabilité par la méthode du cône de pénétration et d'étalement sur la terre Brune tamisée à 5 mm et sur l'enduit TSP pour une même teneur en eau à Wc=0,25.

6. Porosimétrie mercure

L'étude des microstructures poreuses est réalisée par la méthode de la porosimétrie d'injection de mercure à l'aide d'un Autopore IV Micromeritics®. Pour des paliers de pression croissants allant jusqu'à 206 MPa, le mercure est introduit au sein de l'échantillon et permet selon la loi de Laplace de déterminer le volume introduit pour chaque taille d'accès aux pores.

Les mesures ont été reproduites trois fois sur les blocs et sur les enduits TSP (figure 13). Les courbes montrent un infléchissement quasi-systématique à une valeur d'accès aux pores proche de 3 µm. Ceci est un artefact de mesure lié à la transition expérimentale entre

la mesure en basse pression et en haute pression. Cet artefact a donc pu entraîner la sous-estimation de la porosité totale des enduits et elle explique également la grande disparité des valeurs sur les blocs (tableau 6).

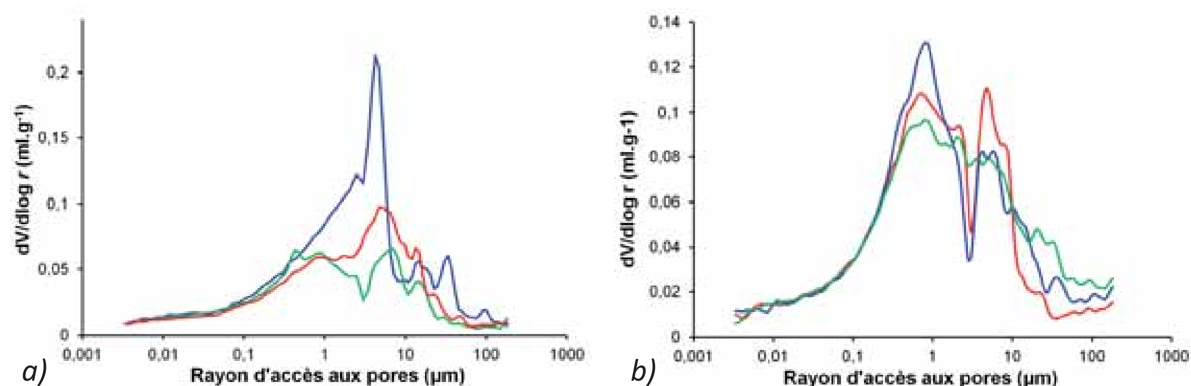


Figure 13 : Courbes représentant le volume de mercure introduit en fonction des tailles d'accès aux pores *a)* des blocs ; *b)* des enduits TSP.

Les essais de porosimétrie mercure permettent de déterminer d'une part la porosité totale de l'échantillon, et d'autre part, le rayon de pore médian (tableau 6). En considérant les écart-types, les valeurs de porosité totale et de rayon médian d'accès aux pores ne montrent pas de différence significative. Cependant, la gamme d'accès aux pores des enduits TSP est plus large et montrent une distribution bimodale avec une augmentation des accès aux pores pour des tailles autour de 0,8 µm et inférieures. L'addition de paille et la granulométrie plus fine de la terre favorise la création d'accès aux pores inférieurs à 1 µm.

	Porosité totale (%)	**Rayon de pore médian (µm)**
Bloc	30,4 ±4,9	1,9 ±0,7
Enduit TSP	34,8 ±0,7	1,2 ±0,2

Tableau 6 : Résultats des mesures de porosimétrie mercure, porosité totale et rayon de pore médian, des blocs et des enduits.

7. Dilatation hygrique

Le comportement dilatométrique des blocs et des enduits a été évalué sur trois éprouvettes parallélépipédiques de dimension 20x20x60 mm, et pour des variations d'humidité relative (HR) allant de 10 à 90 % en condition isotherme, la température étant stable (T=24,5 ±0,5°C) (figure 14 et 15).

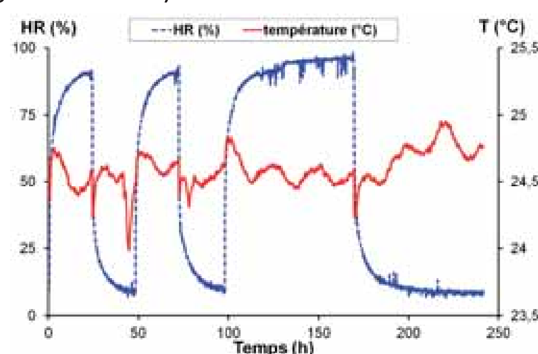


Figure 14 : Conditions expérimentales imposées lors du suivi du comportement dilatométrique des blocs et des enduits pour des variations d'humidité relative en condition isotherme.

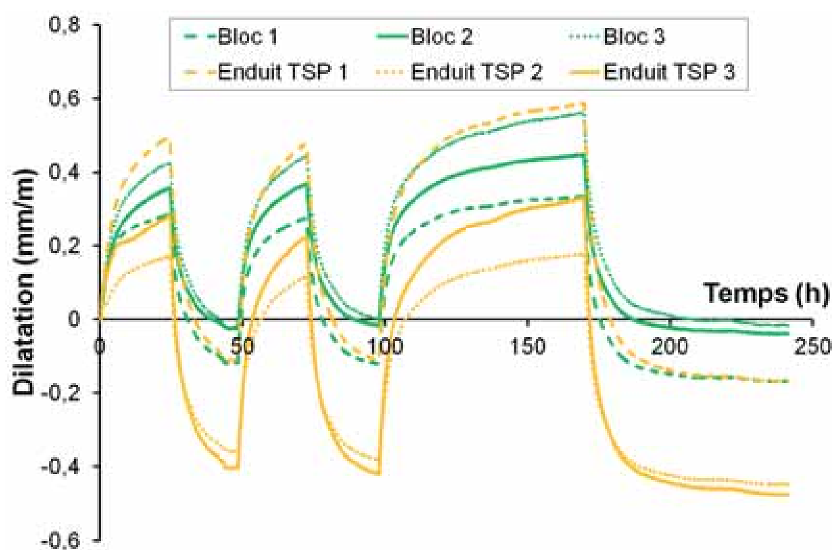


Figure 15 : Comportements dilatométriques des blocs et des enduits terre/sable/paille (TSP) réalisés sur trois éprouvettes.

A la suite des deux premiers cycles de variations d'HR de 48 heures (24 heures à faible HR et 24 h à haute HR), la durée des phases d'humidité relative est prolongée pour le troisième cycle d'humidité relative (72 heures à faible HR et 72 heures à haute HR) afin de s'assurer de la fiabilité de l'évaluation de la déformation hygrique des éprouvettes en terres crues. Le comportement dilatométrique lors du troisième cycle n'est pas significativement différent du comportement dilatométrique observé lors des deux premiers cycles.

A partir de ce suivi dilatométrique, il est possible de calculer un coefficient de dilatation hygrique (tableau 7).

Matériau	**Coefficient de dilatation hygrique ε (mm/m)**
Bloc	0,45 ±0,06
Enduit TSP	0,63 ±0,10

Tableau 7 : Valeurs des coefficients de dilatation hygrique des blocs et des enduits en terre.

Les coefficients de dilatation hygrique des blocs sont plus faibles que ceux des enduits. Les dilatations hygriques sont influencées par la géométrie des microstructures poreuses, et plus particulièrement des accès aux pores dans lesquels la condensation peut se produire, et d'autre part, ainsi que de l'affinité des molécules d'eau avec le matériau qui est prépondérante (Colas et al., 2010). En ce sens, les minéraux argileux hygroscopiques participent à l'importance de la dilatation hygrique. Ainsi, les valeurs plus élevées de coefficients de dilatation hygrique des enduits par rapport aux blocs est en accord avec la plus forte proportion de minéraux argileux présents dans la terre Brune utilisée pour la confection des enduits (7,9%) que dans celle utilisée pour la confection des blocs (1,1%).

III. Méthodes d'évaluation des effets des biopolymères naturels dans les terres crues

Cette partie s'attache à évaluer l'incidence des biopolymeres naturels dans les terres crues. La recherche de méthode adaptée au matériau "terre crue" et capable de mettre en exergue l'apport des biopolymeres naturels sur le matériau produit. Ainsi, ces méthodes doivent être adaptées à la manière avec laquelle le biopolymeres est amenée soit en coating soit en gâchage dans l'enduit. Pour le coating, on s'intéressera particulièrement à la couleur, continuité et à son adhérence. Dans le cas des enduits, l'effet des biopolymères naturels sur les microstructures des terres crues est privilégié.

1. Impact des biopolymères naturels sur l'ouvrabilité des enduits

Les mesures d'ouvrabilité et de consistance ont été réalisées sur l'enduit TSP et sur les enduits TSP auxquels les biopolymères naturels, blanc d'œuf et huile de lin, ont été ajoutés pour une même teneur en eau (Wc=0,28) (figure 16).

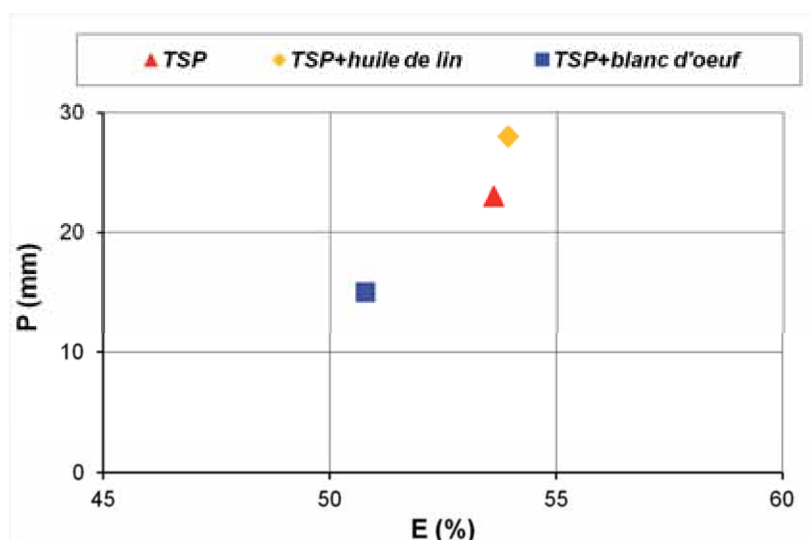


Figure 16 : Mesure d'étalement et de pénétration des enduits TSP, TSP+blanc d'œuf et TSP+huile de lin.

L'ajout des biopolymères naturels modifie les mesures d'ouvrabilité de l'enduit TSP. L'ajout de l'huile de lin augmente la pénétration sans modifier significativement l'étalement. L'enduit TSP+huile de lin est ainsi plus plastique mais sa capacité de couvrement est équivalente. En revanche, l'ajout du blanc d'œuf réduit simultanément la pénétration et l'étalement. L'enduit TSP+blanc d'œuf est moins plastique et moins couvrant.

2 .Evolution microstructurelle des terres crues avec l'ajout de biopolymères naturels

2.1. Observation microscopique : loupe binoculaire et M.E.B

L'observation microscopique multi-échelle, à l'aide d'une loupe binoculaire et d'un microscope électronique à balayage (M.E.B) en électrons rétrodiffusés, a permis d'évaluer

l'impact de l'addition des biopolymères naturels sur les microstructures et d'évaluer l'adhérence, la continuité et la pénétration des coatings.

2.1.1. Le coating de colle de farine

Le coating à la colle de farine a un aspect homogène, lisse et continu et apparait brillant après application sur le substrat (figure 17a, 17c). Il montre une très faible pénétration et une épaisseur de film très fine (<10 µm), une bonne adhésion au substrat mais il parait favoriser la création de microfissures à l'interface et ainsi être responsable du décollement de grains (figure 17b, d, e, f).

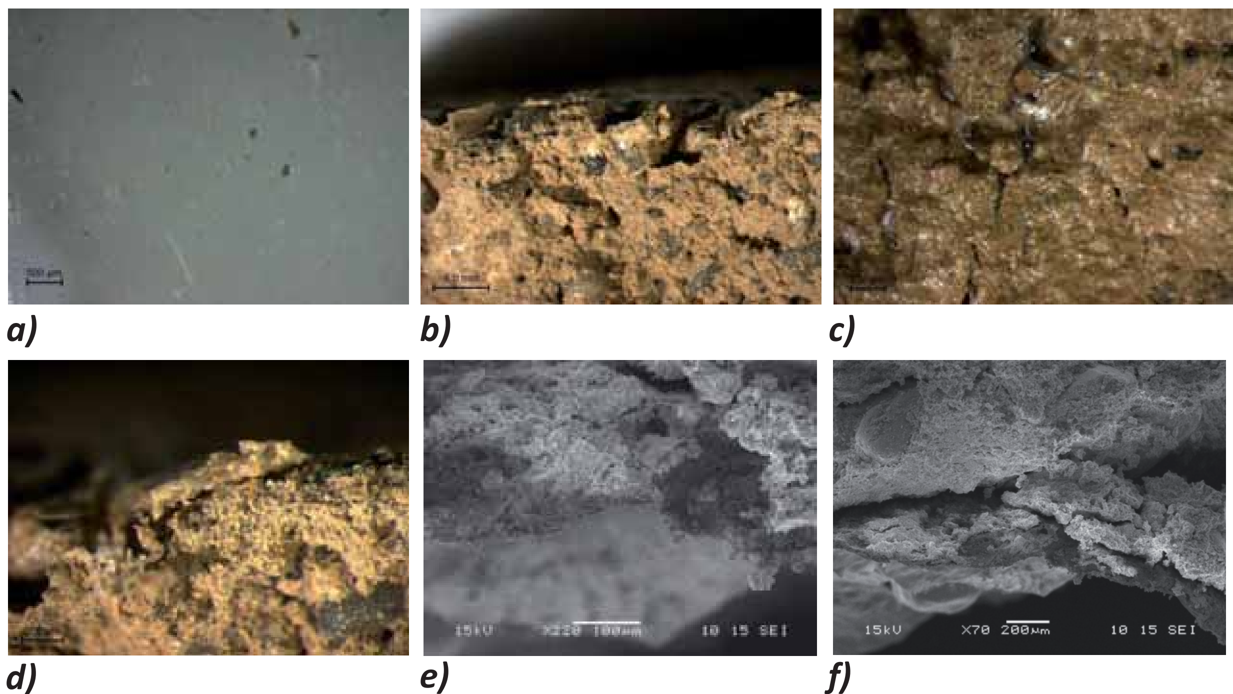


Figure 17 : Observations microscopiques du coating de colle de farine. *a)* résidu sec du coating (loupe) ; *b)* et *d)* vue transversale (loupe) ; *c)* vue du dessus (loupe) ; *e)* et *f)* photographies MEB.

2.1.2. Le coating d'huile de lin

Le coating d'huile de lin a une bonne pénétration, autour de 4 mm (figure18a). Cette impression de film est moins marquée que pour la colle de farine, et malgré un assombrissement de la surface, la répartition de l'huile de lin est homogène (figure 18a et b). La présence d'huile de lin semble entrainer un aspect lisse de la surface du substrat à l'échelle microscopique bien qu'il soit difficile de conclure notamment en raison d'une discrimination délicate entre le substrat et l'huile de lin (figure 18c).



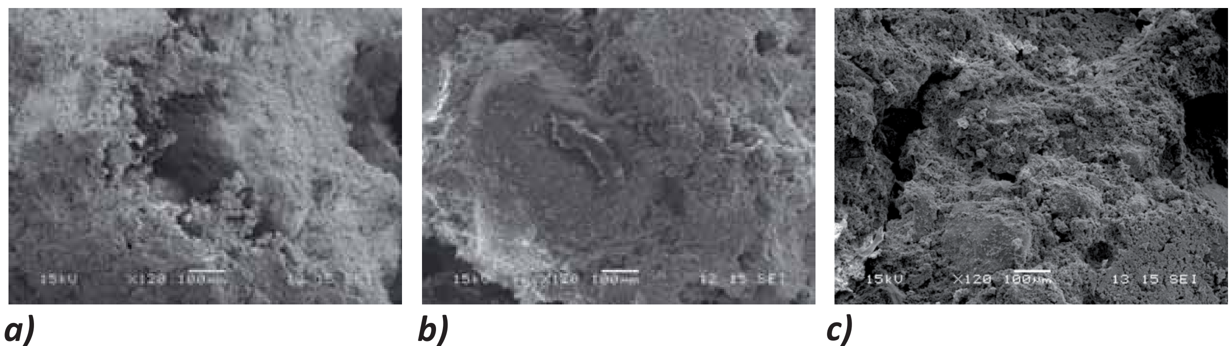
a) *b)* *c)*

Figure 18 : Observation microscopique du coating d'huile de lin. *a)* vue transversale (loupe) pénétration de 5 mm ; *b)* vue de la surface (loupe) ; *c)* observation MEB.

2.1.3. Les enduits

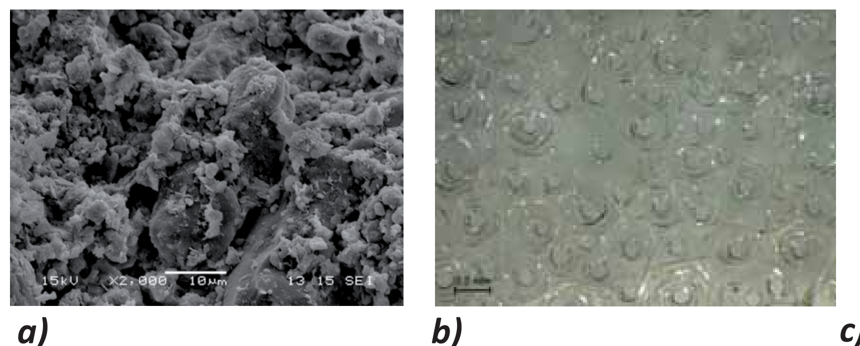
A propos des enduits TSP, il est très difficile de déterminer finement les modifications microstructurales apportées par l'introduction de biopolymères naturels (figure 19). Cependant, les interactions grain-argiles semblent différentes, apparemment plus intimes avec la présence des biopolymères naturels.

Dans le cas du blanc d'œuf (figure 19c et 20), les microparticules semblent présenter une organisation microscopique de figure similaire à son résidu sec.



a) *b)* *c)*

Figure 19 : Observations MEB des interactions grain-argiles des enduits terre/sable/paille. *a)* enduit TSP ; *b)* enduit TSP + huile de lin ; *c)* enduit TSP + blanc d'œuf.



a) *b)* *c)*

Figure 20 : Organisation des microstructures. *a)* observation MEB de l'enduit TSP + blanc d'œuf ; *b)* observation du résidu sec de blanc d'œuf à la loupe binoculaire.

2.2. Evolution des microstructures d'enduits en terres crues

La géométrie des structures poreuses est étudiée par la méthode de la porosimétrie d'injection de mercure (*cf §II.6*). Les mesures ont été reproduites trois fois sur les enduits TSP auxquels ont été ajoutés des biopolymères naturels, blanc d'œuf et huile de lin lors du gâchage de l'enduit (figure 21). La pénétration des coatings dans les blocs étant très faible, l'épaisseur de matériau modifié n'est pas assez importante pour pouvoir être étudiée par cette méthode.

Les courbes montrent un infléchissement quasi-systématique à une valeur d'accès aux pores proche de 3 µm. Ceci est un artefact de mesure lié à la transition expérimentale entre la mesure en basse pression et en haute pression. Cet artefact a donc pu entraîner la sous-estimation de la porosité totale des enduits (tableau 8).

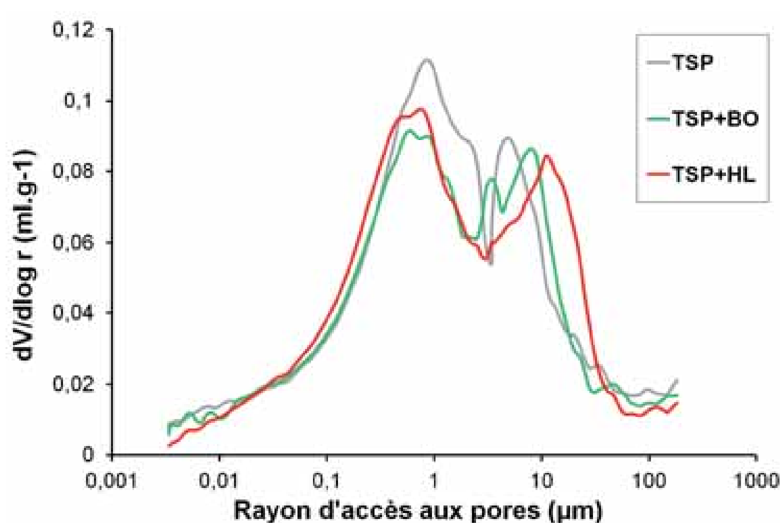


Figure 21 : Courbes représentant le volume de mercure introduit en fonction des tailles d'accès aux pores des enduits TSP, TSP+ Blanc d'œuf (BO) et TSP+ Huile de lin (HL).

	Porosité totale (%)	Rayon de pore médian (µm)
Bloc	30,4 ±4,9	1,9 ±0,7
Enduit TSP	34,8 ±0,7	1,2 ±0,2
TSP + HL	34,0 ±3,3	1,1 ±0,1
TSP + BO	32,9 ±1,3	1,2 ±0,1

Tableau 8 : Résultats des mesures de porosimétrie mercure, porosité totale et rayon de pore médian.

En considérant les écart-types, les valeurs de porosité totale et de rayon médian d'accès aux pores ne montrent pas de différence significative (tableau 8). Cependant, avec l'ajout de biopolymères naturels, le volume de mercure introduit diminue dans la gamme des micropores, autour de 1 µm, mais l'accès aux pores se décale vers les macropores (>10µm).

Ainsi, bien que les porosités et le rayon de pores médian ne traduisent pas de modifications significatives des microstructures avec l'ajout de biopolymères naturels, les courbes porosimétriques permettent la mise en évidence de l'évolution des structures poreuses ce qui pourraient avoir une incidence sur les propriétés du matériau et autoriser la compréhension des mécanismes.

3. Propriétés hydriques des terres crues (tâche 7 et 8)

3.1. Coefficient de capillarité par la méthode de contact à l'éponge

La méthode de contact à l'éponge consiste à mesurer la quantité d'eau liquide qui pénètre dans le matériau pendant une durée de contact définie (figure 22). Cette nouvelle méthode de mesure du coefficient de capillarité montre des résultats concordants avec les mesures effectuées par capillarité pour des calcaires et des mortiers ou encore pour juger de l'efficacité de traitement hydrophobe (Pardini and Tiano, 2008 ; Vandevoorde et al., 2009) (figure 23) . Pour nos échantillons terreux, à la méthode capillaire traditionnelle qui peut entrainer une décohésion partielle ou totale du matériau, la mesure de contact à l'éponge a été préférée.



Figure 22 : Méthode de mesure du coefficient de capillarité par la méthode de contact à l'éponge.

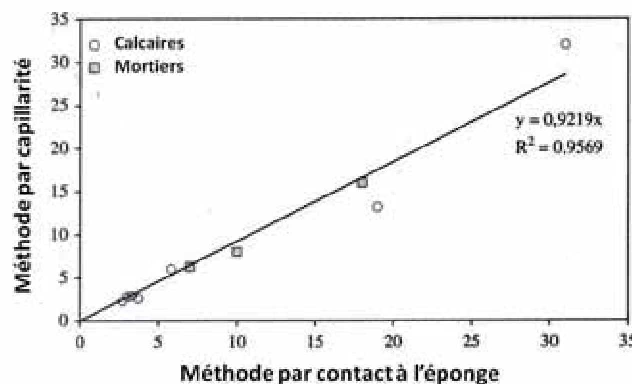


Figure 23 : Corrélation linéaire des valeurs moyennes des coefficients de capillarité mesurés par la méthode de capillarité et par la méthode de contact à l'éponge, selon Vandevoorde et al., 2009.

Ainsi, de manière pratique, la mesure se réalise en appliquant pendant 90s l'éponge préalablement mouillée avec 7g d'eau distillée puis en déduisant la quantité d'eau imbibée lors du contact évaluée par la différence de masse avant et après contact.

Les mesures ont été réalisées six fois, une fois sur 6 blocs différents, d'enduits TPS avec et sans biopolymeres. Les mesures sur les blocs traités avec des coatings (d'huile de lin et de blanc d'œuf) ont été réalisées sur les blocs avant traitement (n=12) et sur ces mêmes blocs après leur traitement.

Les résultats montrent que les valeurs de coefficient de capillarité des blocs terre/sable sont très proches de celles des enduits terre/sable/paille, environ 7 $g.m^{-2}.s^{-1}$ (tableau 9, figure 24).

Matériau	*Bloc*	*Bloc HL*	*Bloc CF*	*Enduit TSP*	*TSP+HL*	*TSP+BO*
Coef. capillaire ($g.m^{-2}.s^{-1}$)	6,7 ±0,7	0,16 ±0,03	0,5 ±0,1	7,0 ±0,5	4,8 ±0,4	6,4 ±0,2

Tableau 9 : Coefficient de capillarité mesurées par le méthode d contact à l'éponge sur les blocs sans traitement et avec traitement (HL : huile de lin/ CF: colle de farine) ainsi que sur les enduits TSP et les enduits TSP traités (HL : huile de lin/BO : blanc d'œuf).

Avec l'ajout de biopolymeres naturels dans les enduits TSP, les valeurs de coefficient de capillarité diminuent, faiblement pour le traitement au blanc d'œuf tandis que la diminution est marquée pour le traitement avec l'huile de lin.

Une tendance similaire est observée après le traitement sous forme de coating appliqué sur les blocs. La formation d'une pellicule à la surface des blocs, quelque soit la nature du biopolymère appliqué (huile de lin ou blanc d'œuf), réduit drastiquement les propriétés capillaires des blocs montrant des valeurs de coefficient capillaire inférieures à 1 $g.m^{-2}.s^{-1}$.

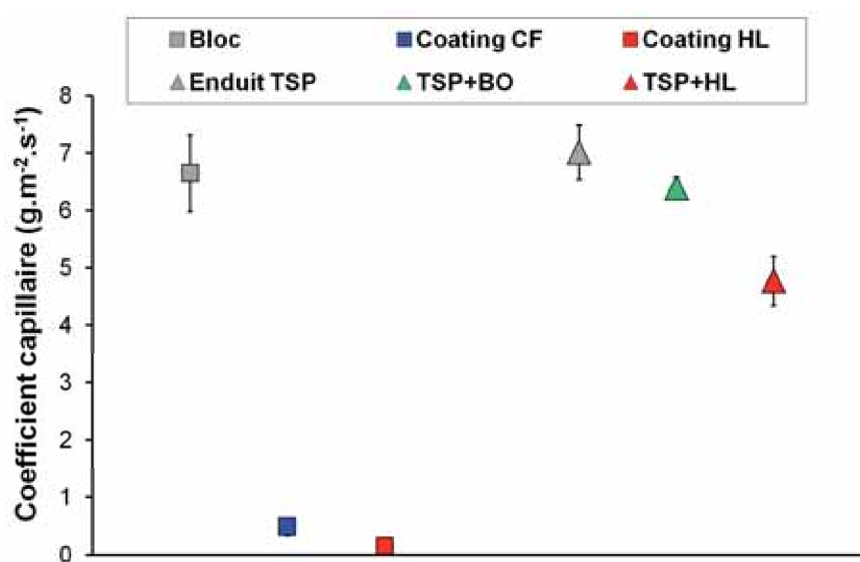


Figure 24 : Résultats des mesures de coefficients de capillarité réalisées par la méthode de contact à l'éponge.

Cette nouvelle méthode d'évaluation de la vitesse de succion capillaire est une méthode rapide, assez simple, dont les mesures sont répétables, discriminantes et applicables aux terres crues.

3.2. Absorption de la microgoutte.

Cette méthode permet d'évaluer l'hydrophobicité d'une surface. Elle dérive de la norme de la mesure de l'angle de contact (EN 15802:2010) pour laquelle un appareillage plus conséquent est requis. L'hydrophobicité de la surface est évaluée par la mesure de la

durée d'absorption d'une microgoutte de 10 µl déposée sur la surface (figure 25). Ainsi, plus le temps d'absorption est long, plus la surface est hydrophobe.



Figure 25 : Photographie d'une microgoutte de 10 µl déposée à la surface d'un bloc de terre crue.

La mesure du temps d'absorption de la microgoutte a été réalisée 4 fois sur 3 disques différents par type de matériau.

Matériau	**Temps d'absorption de la microgoutte (s)**
Bloc	3,1 ±1,5
Bloc HL	181 ±78
Bloc CF	2138 ±309
Enduit TSP	1,5 ±0,4
TSP + HL	8,6 ±3,3
TSP + BO	4,1 ±0,7

Tableau 10 : Résultats des mesures d'hydrophobicité des surfaces en terres crues par la méthode d'absorption de la microgoutte (CF : colle de farine, HL : huile de lin, BO : blanc d'œuf).

Pour les blocs (terre/sable) et les enduits de référence (terre/sable/paille), sans biopolymères naturels, l'absorption des microgouttes est quasi-instantanée (tableau 10).

Avec l'ajout des biopolymères naturels, le caractère hydrophobe est amélioré, modérément dans le cas des enduits, et très fortement dans le cas des blocs. En effet, les durées d'absorption des microgouttes pour les surfaces blocs traitées en coating s'avèrent nettement supérieures dans le cas de l'huile de lin (x60) et, encore plus importantes pour la colle de farine (x700). Pour l'huile de lin, l'hydrophobicité est plus fortement prononcée pour une application en coating sur le bloc que pour un ajout lors du gâchage de l'enduit. Ainsi, pour un même biopolymère naturel, le caractère hydrophobe s'exprime d'autant plus pour une application en coating permettant la formation d'une barrière hydrophobe continue. Dans le cas du coating à la colle de farine; la plus forte continuité du film pourrait justifier sa très forte hydrophobicité.

Bien que cette méthode d'évaluation de l'hydrophobicité des surfaces soit dépendante de l'état de surface du matériau qui ne doit pas présenter des irrégularités trop prononcées et de leur horizontalité, elle a permis une discrimination des surfaces traitées, elle est facile à mettre en place et nécessite un matériel peu couteux.

3.3. Perméabilité à la vapeur d'eau

Le dispositif de mesure des perméabilités à la vapeur d'eau se rapproche des recommandations de la norme NF EN 15803 (2010), selon la méthode de coupelle humide (figure 26). Les éprouvettes disques en terres crues, préalablement façonnées, sont installées sur une coupelle remplie d'eau, promouvant une humidité relative interne très proche de 100%. Le scellement s'effectue à l'aide de paraffine en prenant soin de recouvrir la surface des disques. Le montage, disque plus coupelle, est ensuite placé dans une salle climatisée présentant des conditions climatiques telles que T=19,9 ±0,2°C et HR=73 ±1%. Le suivi massique du montage, lorsqu'il devient constant en fonction du temps, permet de calculer le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau, μ. Ce coefficient est sans unité, plus il est élevé, plus la résistance à la vapeur d'eau est grande. Une valeur inférieure à 10 représente une bonne diffusion de la vapeur d'eau *(μ entre 6 et 10 pour enduit en plâtre).* Les résultats représentent une moyenne de mesures sur 3 disques différents et sur un débit de fluide constant sur plus de 200 heures et présentant des corrélations de coefficient de régression $r^2 \geq 0{,}9992$ (tableau 11 et figure 27).

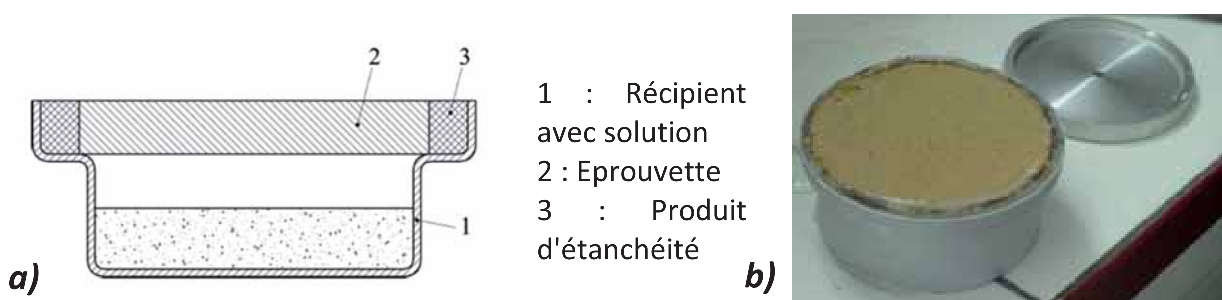


Figure 26 : Dispositif de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau. *a)* montage théorique ; *b)* application aux terres crues.

Matériau	*Bloc*	*Bloc HL*	*Bloc CF*	*Enduit TSP*	*TSP+HL*	*TSP+BO*
μ (-)	9,1 ±1,2	14,6 ±2,2	9,7 ±2,6	7,9 ±3,6	11,7 ±1,2	10,0 ±0,7

Tableau 11 : Résultats de mesures des coefficients de perméabilité à la vapeur d'eau en méthode de coupelle humide, moyenne sur 3 disques.

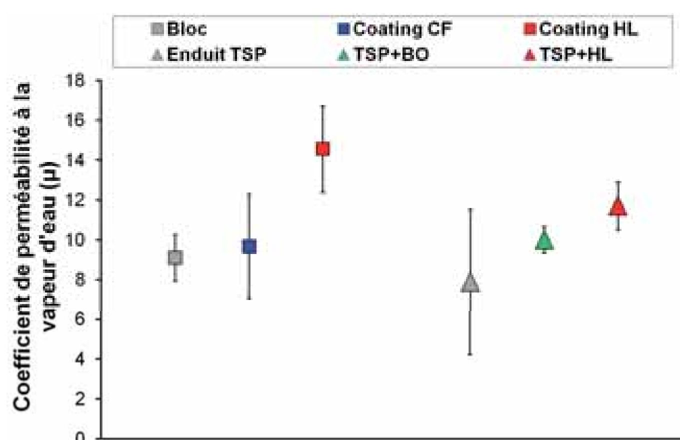


Figure 27 : Résultats des mesures de coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau.

Les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau ne sont pas significativement différentes que l'on considère les blocs ou les enduits en terre crue. Dans les enduits TSP, il semble que l'ajout des biopolymères naturels induise une élévation de la résistance à la vapeur d'eau bien que les écart-types soient très importants dans le cas des enduits TSP et tendent ainsi à minimiser cette conclusion. Cependant, il semble que l'ajout du blanc d'œuf réduise cet effet en comparaison de l'huile de lin.
Dans le cas des coatings, il apparait que la colle de farine n'entraine pas de modification des valeurs de résistance à la vapeur d'eau. *A contrario*, l'huile de lin augmente la résistance à la vapeur d'eau significativement.
Ainsi, l'impact de l'huile de lin en coating, et dans une moindre mesure dans les enduits TSP, favorise l'augmentation de la résistance à la vapeur d'eau. Bien que le film d'huile de lin semble moins continu, la plus forte pénétration du produit et ses propriétés hydrophobes favorise l'augmentation de la résistance à la vapeur d'eau.
Il est également possible de remarquer que les valeurs de résistance à la vapeur d'eau sont cohérentes, montrant une évolution proche, dans le cas des valeurs de coefficients de capillarité mesurés à l'aide de la méthode de contact à l'éponge.

4. Comportement mécanique des matériaux (tâche 6 et 8)

4.1. Retrait

Le retrait qui se produit lors du séchage des éprouvettes en terres crues est évalués sur les éprouvettes façonnées sous forme de disques à l'aide d'un gabarit de diamètre 100,4 mm et de hauteur 10,1 mm. Le retrait est évalué à partir du diamètre de 3 disques (tableau 12). En effet, lors de leur fabrication, les hauteurs apparaissent parfois plus grandes que la hauteur du moule. En effet, l'ajustement des surfaces auraient pu entrainer une surcompression de la terre et des modifications microstructurales. L'application des coatings s'est réalisée sur les blocs secs, n'entrainant pas de modifications des dimensions.

Matériau	*Bloc*	*Enduit TSP*	*TSP+HL*	*TSP+BO*
Retrait (%)	2,20 ±0,84	1,73 ±0,34	1,25 ±0,09	2,01 ±0,42

Tableau 12 : Résultats des mesures de retrait sur une moyenne de 3 disques.

Les valeurs de retrait des disques ne présentent pas de différences significatives entre les blocs, les enduits TSP et les enduits TSP+ blanc d'œuf. Il semble, en revanche, que si l'on introduit de l'huile de lin lors de la fabrication des enduits, cela entraine un retrait moins important avec le séchage.

4.2. Module élastique

Les modules d'élasticité ont été évalués sur 6 barreaux (≈20x20x60 mm) à l'aide d'un appareil GrindoSonic. Cet appareil est un dispositif qui permet de mesurer les propriétés élastiques des matériaux, de manière dynamique, non destructive. Une impulsion est

appliquée sur l'échantillon et la vibration transitoire induite dans le matériau est analysée par un détecteur piézoélectrique. Les mesures n'ont été possibles que sur les enduits, la découpe de telles éprouvettes sur les blocs étant très difficile compte tenu de la plus large granulométrie.

Matériau	*Enduit TSP*	*TSP+HL*	*TSP+BO*
E (GPa)	3,35 ±0,84	1,32 ±0,52	1,06 ±010

Tableau 13 : Résultats des mesures de modules élastiques pour les enduits TSP, avec et sans biopolymères naturels, moyennes obtenues à partir de 6 valeurs.

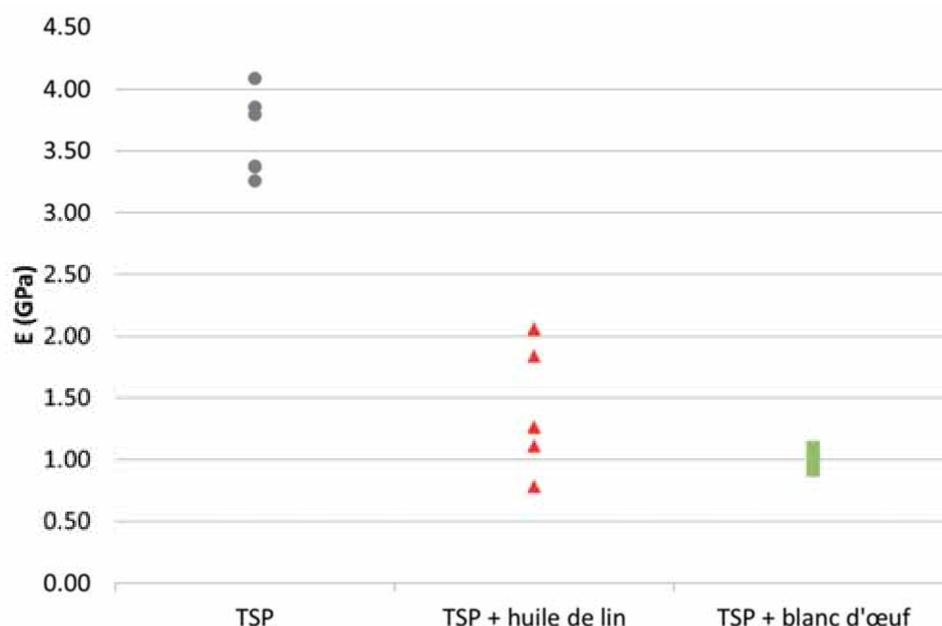


Figure 28 : Dispersion des résultats de mesures des modules d'élasticité pour des enduits terre/sable/paille (TSP), avec et sans biopolymères naturels.

Les résultats des mesures de modules élastiques (tableau 13 et figure 28) montrent une baisse significative des valeurs de modules avec l'ajout des biopolymères naturels, d'une valeur moyenne de 3,35±0,84 GPa à des valeurs inférieures à 1,5 GPa.

4.3. Dilatation hygrique

Le comportement dilatométrique des éprouvettes d'enduits en terre auxquels ont été ajoutés des biopolymères naturels a été évalué selon les conditions décrites en §II.7. En appliquant des conditions identiques à des éprouvettes de mêmes dimensions, il est alors possible de faire une étude comparative des enduits avec et sans biopolymères naturels (figure 29 et tableau 14).

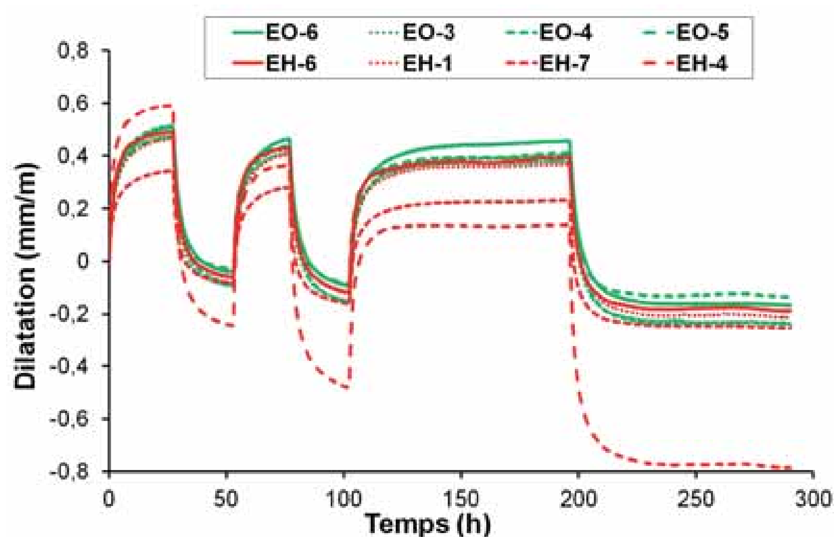


Figure 29 : Suivi de la dilatation hygrique d'éprouvettes d'enduits TSP+HL (huile de lin) et TSP+BO (blanc d'œuf), sur trois cycles de variations d'humidité relative.

Matériau	**Coefficient de dilatation hygrique ε (mm/m)**
Bloc	0,45 ±0,06
Enduit TSP	0,63 ±0,10
TSP + HL	0,55 ±0,14
TSP + BO	0,54 ±0,03

Tableau 14 : Résultats des coefficients de dilatation hygrique.

Le comportement global des matériaux est conservé, le matériau se dilate avec l'augmentation de l'humidité relative et se contracte en séchant lors des périodes de faible humidité relative. Il apparait que l'ajout d'huile de lin ou de blanc d'œuf tend à diminuer le coefficient de dilatation hygrique (tableau 14), bien que les variations d'une éprouvette à l'autre soient importantes. Le comportement dilatométrique des enduits TSP + blanc d'œuf sont très reproductibles et stables. En revanche, dans le cas des enduits TSP + huile de lin, une éprouvette (EH-4) montre un comportement particulier se caractérisant par une plus forte déformation et une tendance à la contraction global de l'éprouvette avec la succession des cycles. De plus, l'éprouvette EH-7 se dilate moins lors du 3ème cycle de variation d'humidité relative mais retourne à son état de contraction préalable à cette dernière dilatation.

La stabilité et l'homogénéité plus prononcées des comportements dilatométriques des enduits TSP+blanc d'œuf pourrait s'expliquer par une organisation des particules à l'échelle microscopique observée au MEB (figure 20) qui induirait une plus forte homogénéité de structure à l'échelle macroscopique. Cet état de fait semble confirmer par des valeurs de modules élastiques faibles et peu dispersées (figure 29).

4.4. Résistance à l'abrasion

4.4.1. Mesure au scléromètre

La résistance à l'abrasion des surfaces a été réalisée par la mesure de la largeur des rayures au scléromètre (figure 30a). Un montage permet d'adapter la hauteur de la surface, en fonction de son épaisseur, afin de réaliser des rayures comparables d'un bloc à l'autre et permettant un bon déplacement du scléromètre lui-même. Le scléromètre est lesté avec un poids total de 1,5 kg et l'évaluation de la largeur des rayures est réalisée par des observations à la loupe binoculaire. Les résultats représentent 27 mesures de largeur de rayures : 3 éprouvettes, 3 rayures par éprouvette, 3 mesures de largeur par rayures (tableau 15, figure. 30b).

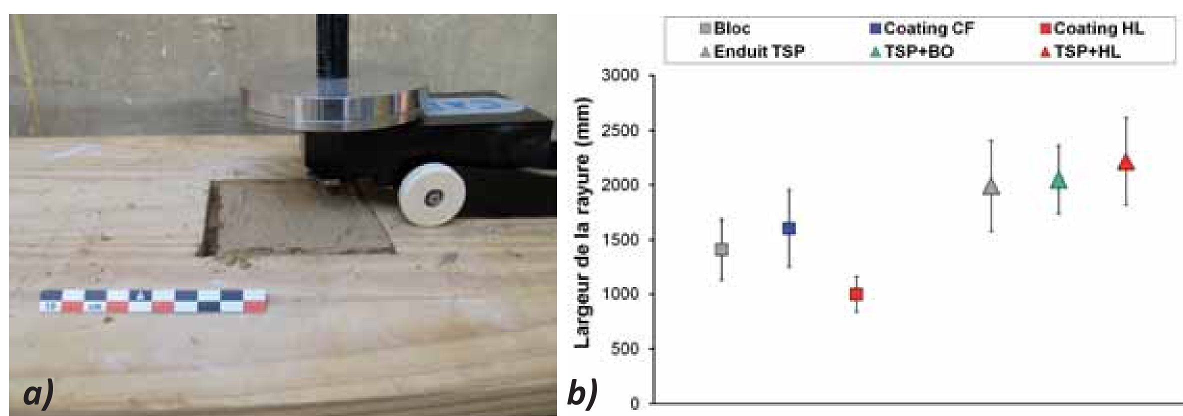


Figure 30 : Résistance à l'abrasion par la mesure de la rayure au scléromètre. *a)* Photographie du montage expérimental ; *b)* Résultats des mesures de largeurs des rayures réalisées à la loupe binoculaire.

Matériau	**Largeur de rayures (mm)**
Bloc	1409 ±276
Bloc HL	1000 ±162
Bloc CF	1604 ±352
Enduit TSP	1994 ±414
TSP + HL	2216 ±402
TSP + BO	2049 ±316

Tableau 15 : Largeurs des rayures réalisées à l'aide d'un scléromètre

Les valeurs de largeurs des rayures sont très proches les unes des autres. De manière générale, les largeurs de rayures des enduits TSP sont plus grandes que pour les blocs. Cet état de fais pourrait être lié à la présence de la paille qui favorise l'élargissement des sillons lors de leur accrochage avec le scléromètre. Entre-eux, les enduits ne présentent pas de différence basée sur la largeur des rayures.

4.4.2. Essai d'arrachement au scotch

L'essai d'arrachement au scotch a été mis au point par Drdacky et al. (2011) en vue d'évaluer la cohésion de surface des pierres altérées puis consolidées. Il s'agit d'appliquer un scotch double face de 2cmx5cm pendant une durée de 90 s et d'en relever la masse de matériau arrachée par le scotch. La mesure est répétée entre cinq et dix fois sur la même surface et reproduite au minimum trois fois sur une surface similaire. Les résultats s'expriment sous la forme d'un profil de masse de poudre arrachée en fonction du nombre de scotchs appliqués sur une même surface. La figure 31 illustre un profil réalisé sur une pierre altérée (ligne en pointillée) puis consolidée (ligne pleine). La surface de la pierre altérée présente une cohésion faible en surface puis décroissante pour atteindre un plateau correspondant vraisemblablement à une profondeur moins altérée et donc plus cohésive de la pierre. Après traitement de consolidation le test permet de mesurer l'impact de l'effet consolidant en réduisant de façon notable la quantité de poudre arrachée et ce de façon continue.

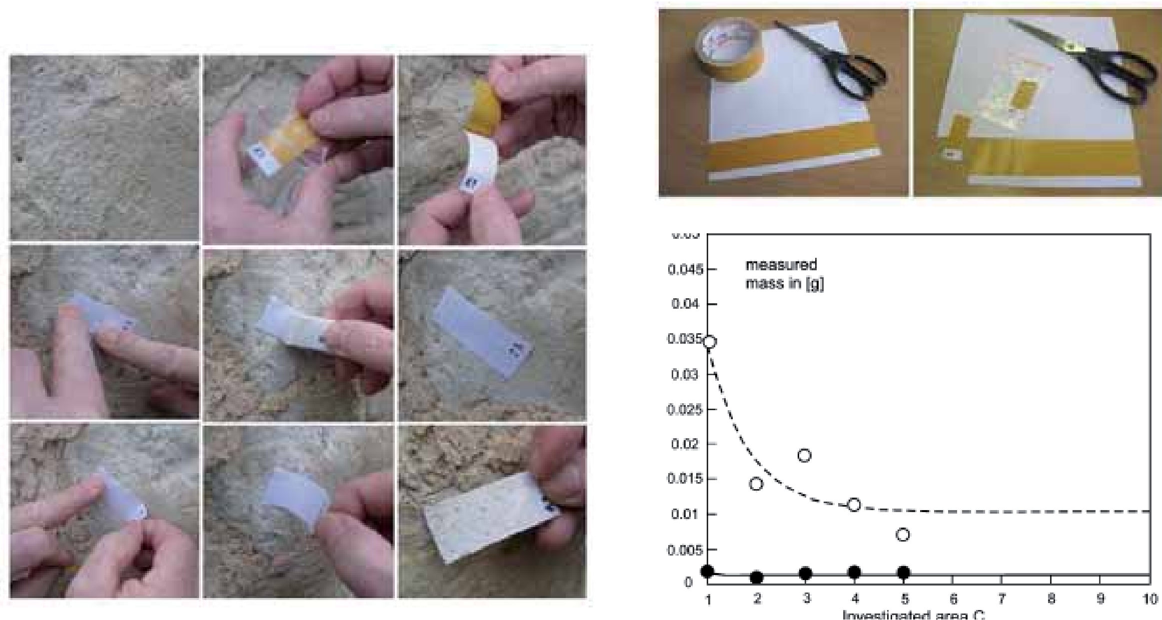


Figure 31 : essai au scotch réalisé sur un support pierre d'après Drdacky et al. (2011)

Sur les surfaces en terre l'essai d'arrachement au scotch donne des résultats différents de ceux obtenus sur la pierre (figure 32). En effet, le profil général obtenu est croissant à partir de la surface en terre, celle-ci montrant donc une perte de cohésion en fonction du nombre de scotchs appliqués. Plus la surface est abrasée plus elle devient fragile et vulnérable à l'abrasion. Cependant les différentes surfaces peuvent être distinguées par cet essai. Une augmentation significative de la cohésion de surface est lisible pour le coating à l'huile de lin. La perte de masse de poudre en surface est moindre en général et le profil est également plus régulier. L'huile de lin augmente la cohésion de surface par rapport à une surface non stabilisée, et ceci dans la masse par pénétration du coating jusqu'à environ 5 mm dans le support. A l'opposé la colle de farine formant une pellicule de surface, celle-ci s'arrache progressivement au cours des applications de scotch. Ces résultats se verront confirmés par la suite, via les expositions en environnement naturel.

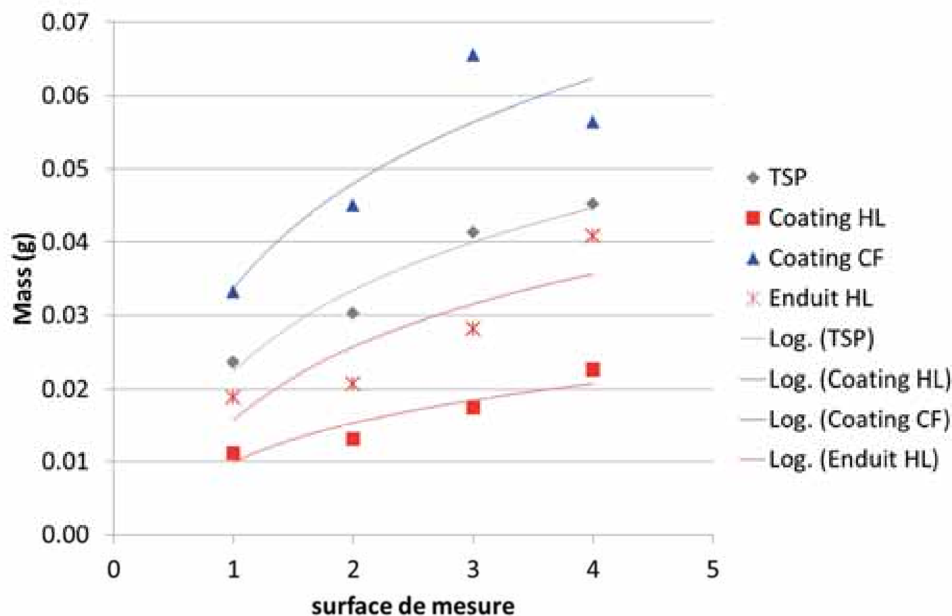


Figure 32 : Essais d'arrachement au scotch sur les différentes surfaces en terre

4.5. Essai de faisabilité de la mesure de l'adhérence par la méthode du Wedge Splitting

Le Wedge Splitting est une méthode d'évaluation des propriétés mécaniques des matériaux poreux permettant de déterminer la propagation des fissures au sein du matériau et de quantifier l'adhérence entre deux matériaux. Il consiste à appliquer une force à l'aide d'un coin au centre de l'éprouvette de test (figure 33) via un roulement à billes et à quantifier l'énergie dégagée à l'interface de deux matériaux et nécessaire à la propagation d'une fissure. L'éprouvette est un cube de dimension 10x10x10 cm dont la géométrie est spécifique à ce test.

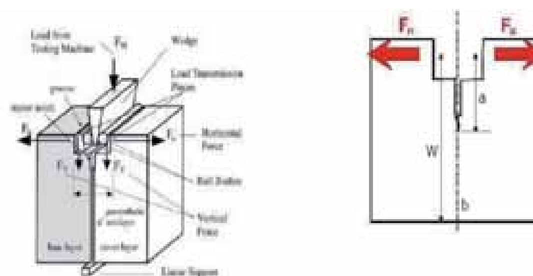


Figure 33 : Méthode de Wedge Splitting et schéma de la forme de l'éprouvette.

L'application de cette méthode de mesure aux terres crues requière des étapes de confection précises afin de s'assurer de la fiabilité de la mesure de l'adhérence.

La première étape consiste à mouler la partie support, le bloc. La difficulté de cette étape est principalement liée au fait de mouler cette partie destinée à recevoir l'enduit. Elle doit être plane, verticale et située précisément au centre du renfoncement sur lequel la force sera appliquée (figure 33 et 34a).

La seconde étape consiste à s'assurer que la surface entre le bloc et l'enduit est connue et équivalente d'une éprouvette à l'autre. Ainsi, après démoulage, l'application d'un

scotch à l'interface permet de définir une surface carrée de 64x64 mm (figure 34b). Toutefois, de manière pratique le scotch adhère assez mal à la terre mais demeure fixé sur l'éprouvette.

Enfin, la dernière étape correspond au moulage de la seconde partie de l'éprouvette. Après s'être assuré que de la graisse silicone ait été appliquée sur les moules PVC afin que la terre n'y adhère pas, la surface d'interface est réhumidifiée puis l'enduit en terre est moulé (figure 34c).



a)



b)



c)



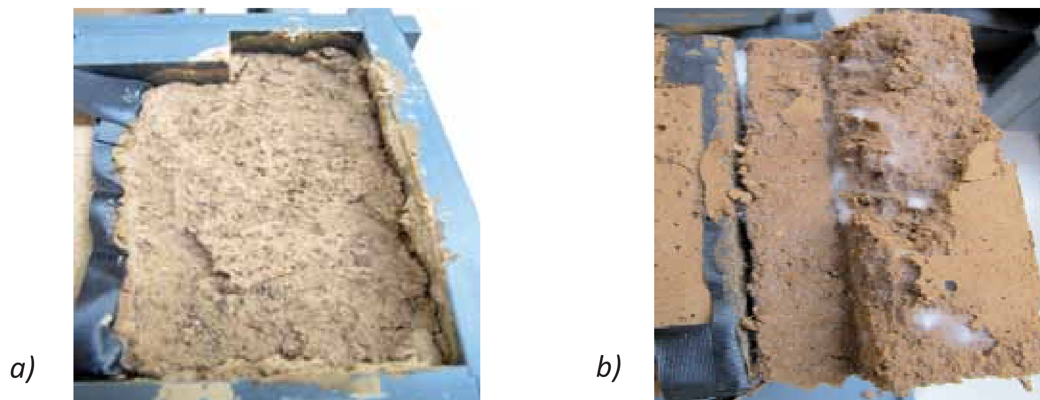
d)

Figure 34 : Etapes successives de la confection des éprouvettes en terre crue dédiées à la mesure de l'adhérence par la méthode du Wedge Splitting. *a)* moulage de la première partie de l'éprouvette : terre bloc ; *b)* définition de la surface de contact entre les eux parties moulées à l'aide d'un scotch ; *c)* moulage de la seconde partie de l'éprouvette, terre enduit ; *d)* démoulage de l'éprouvette et problème d'adhésion entre les deux parties moulées.

Malgré les précautions prises, un premier problème est intervenu lors du démoulage final. L'enduit en terre ayant fortement adhéré au moule PVC et les deux parties, bloc et enduit, se sont détachées (figure 34d).

Un second essai de confection a été réalisé mais un nouveau problème est apparu. Bien que le démoulage final ait également conduit à la désolidarisation des deux parties, une colonisation biologique sous la forme de mycéliums et de champignons est apparue avec le séchage de la seconde partie moulée, l'enduit. En effet, les faibles températures et les fortes

humidités relatives de l'atmosphère ont contribué à ralentir le séchage de l'enduit et à permettre le développement biologique. La terre Brune, comme les sols, contient une quantité de matières organiques non-négligeables et donc un terrain propice au développement de micro-organismes, la surface évaporante étant faible par rapport à l'épaisseur importante du matériau terre qui se consolide au cours du séchage (figure 35).



a) *b)*

Figure 35 : Développement de micro-organismes lors de la confection des éprouvettes dédiées à la méthode du Wedge Splitting. *a)* Champignons localisés sur la surface d'évaporation ; *b)* Mycéliums blancs.

IV. Evaluation de la durabilité (tâche 7)

1. Exposition en conditions naturelles

Afin d'évaluer la durabilité des terres crues et celles des biopolymères naturels, des expositions aux conditions environnementales naturelles sont mises en place à l'aide de portique (figure 36) dont l'inclinaison est de 45°. La durée d'exposition initiale était envisagée égale à une année mais compte tenu de la forte réponse des terres crues, celle-ci a été réduite à un mois. Des blocs de brique de même hauteur ont été disposés en amont des blocs de terres crues afin d'empêcher un ruissellement direct sur les faces latérales des blocs et enduits en terres crues. Ce type de test permet d'évaluer le vieillissement des coatings et des enduits, au moins de manière comparative, pour des sollicitations extérieures similaires.



Figure 36 : Portique d'exposition des échantillons en terre crue à des conditions naturelles, inclinaison à 45°.

1.1. Observations des coatings après 7 jours

Après 6 jours d'ensoleillement, le coating d'huile de lin semble intact tandis que le coating de colle de farine montre des décollements sur la surface des blocs (figure 37). Entre le jour 6 et le jour 7, l'épisode de pluie a mouillé les surfaces qui dans le cas de la colle de farine semble avoir favorisé le décollement, préalablement initié, et donc mené à l'obsolescence du film. En revanche, pour l'huile de lin après la pluie, les seules observations visuelles ne permettent pas de statuer sur l'état du coating. Cependant, un liseré est visible à l'interface entre le front de pénétration du coating d'huile de lin, situé aux environs de 5 mm. Avec la répétition des cycles d'humidification-séchage, il est possible de se demander si une altération particulière pourrait se produire entre les deux parties du matériau, celle modifiée avec l'imprégnation d'huile de lin et la partie non-modifiée (figure 38).

	T = 0	T = 6 jours soleil	T = 6+1 jour de pluie
Coating huile de lin			

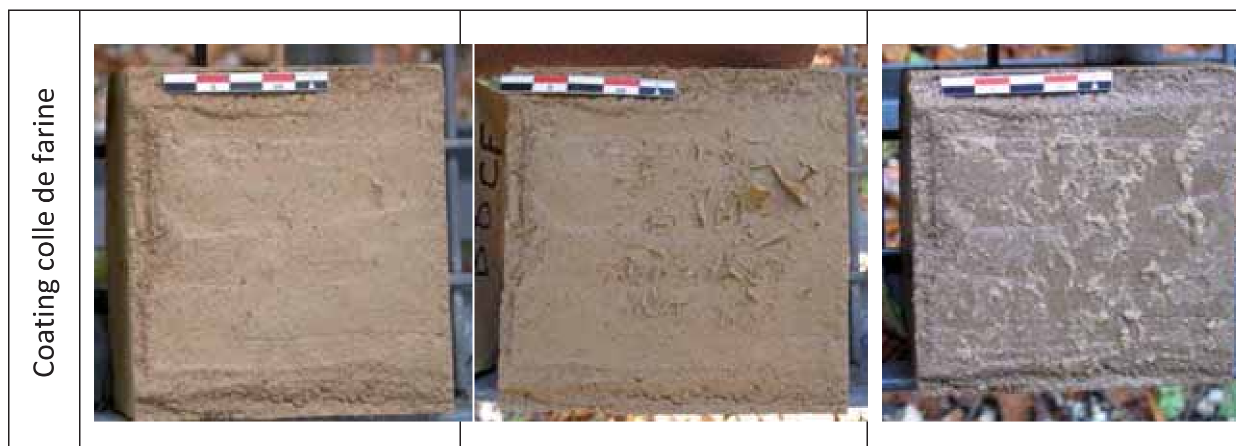


Figure 37 : Suivi photographique des surfaces recouvertes de coatings d'huile de lin et de colle de farine en fonction de la durée d'exposition pour des conditions naturelles.



Figure 38 : Vue latérale d'un bloc de terre crue auquel a été appliqué un coating d'huile de lin.

1.2. Observations des enduits après 7 jours

Après les 6 jours d’ensoleillement, le suivi photographique des surfaces d'enduits ne montre pas d'évolution significative. En revanche, après le 7eme jour et l'épisode de pluie, on observe un lessivage des surfaces d'enduits révélé par l'apparition des brins de paille ainsi découverts. Cet effet semble, au moins aussi important dans le cas du blanc d'œuf que dans celui des enduits non stabilisés. En revanche, dans le cas de l'huile de lin, les brins de paille n'ont pas été mis en relief et la surface apparait comme compacte et quasi-intacte.

	T = 0	T = 6 jours soleil	T = 6+1 jour de pluie
TPS			
TPS+huile de lin			
TPS + blanc d'oeuf			

Figure 39 : Suivi photographique des surfaces d'enduits TSP, sans et avec introduction d'huile de lin et de blanc d'œuf avec la durée d'exposition pour des conditions naturelles.

2. Méthode d'évaluation du vieillissement des matériaux en terres crues

Après une exposition à l'environnement naturel d'une durée d'un mois, les différentes surfaces ont été séchées sous atmosphère naturelle (20°C-55 % HR) pendant trois mois, puis évaluées de nouveau par différentes essais.

2.1. Evolution de la mesure de capillarité à l'éponge

La mesure du coefficient de capillarité à l'éponge a donc été reprise post exposition naturelle. La figure 40 montre l'évolution de ce coefficient pour tous les types de surface. Les enduits en terre non stabilisés (TPS) comme ceux stabilisés au blanc d'œuf (TPS+O) ne montrent pas d'évolution significative du comportement capillaire après avoir été exposés. Ces surfaces continuent à absorber l'eau liquide de la même manière, la porosité n'est pas modifiée malgré l'abrasion de surface visible sur les photographies prises après exposition.
Le coefficient de capillarité de l'enduit stabilisé à l'huile de lin augmente de manière tangible, alors que l'application de l'huile de lin en coating montre une meilleure résistance à la pénétration de l'eau liquide après exposition naturelle. La durabilité des blocs recouverts d'un coating à l'huile de lin est donc meilleure que ceux recouverts d'un enduit stabilisé à l'huile de lin. Quant au coating à la colle de farine, il perd toute son efficacité après exposition naturelle, la colle de farine étant soluble à l'eau, le revêtement s'est désagrégé après exposition et les propriétés capillaires du bloc sont similaires à celles mesurées sur les enduits TSP non stabilisés. La durabilité de ce type de coating est donc très faible.

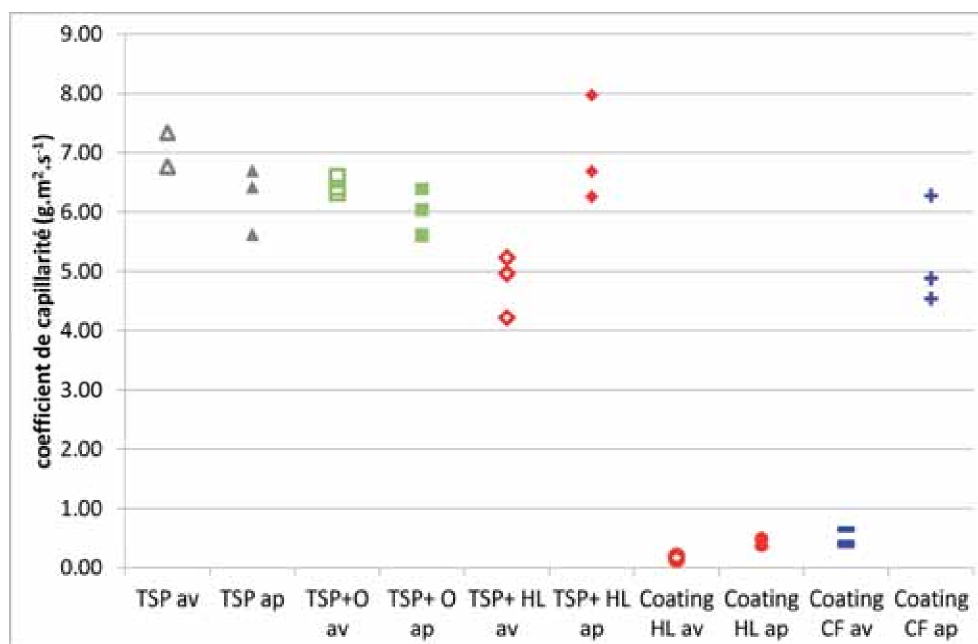


Figure 40 : Evolution du coefficient de capillarité à l'éponge avant et après exposition à l'environnement naturel.

2.2. Evolution de la rugosité de surface

La rugosité d'une surface est l'écart de hauteur d'une surface par rapport à sa forme générale. Un microscope à interférométrie capture une série d'image focalisée à différent plan et reconstruit une image en trois dimensions représentative de la rugosité de surface analysée. La rugosité moyenne, correspondant à l'écart moyen par rapport à la ligne moyenne de la rugosité et permet de quantifier le plan de fracture. L'amplitude des défauts rencontrés est déterminée.

De la même manière que pour les mesures de capillarité à l'éponge, la rugosité de surface a donc été évaluée avant et après exposition à l'environnement naturel afin de déterminer l'effet de l'érosion par l'eau de pluie sur ces surfaces.
Même si la dispersion des données est assez large, une tendance se dégage vers l'augmentation de la rugosité moyenne des surfaces après exposition (figure 41). Cette tendance est d'autant plus marquée sur les enduits TPS+œuf et les coating à l'huile de lin. Malgré une augmentation significative de la rugosité de surface des coating à l'huile de lin ces derniers restent très efficaces en termes de protection de l'eau capillaire car la présence de l'huile, qui a pénétré en surface, est toujours effective. Cependant, la résistance à l'abrasion de pluie semble meilleure quand l'huile est mélangée à la terre en enduit. La durabilité est vraisemblablement optimisée lorsque l'huile est en mélange plutôt que directement appliquée sur la surface. Une tendance à la baisse de la rugosité de surface est visible pour les coating à la colle de farine. Le film de colle aplani les surfaces en se dissolvant. Ces différentes variations sont visibles sur les représentations 3D où les échelles colorées montrent la présence de rugosités ponctuelles extrêmes après exposition (bleu foncé pour un creusement de sillon à la surface, rouge bordeaux pour l'accentuation des points les plus hauts). Ces variations de l'échelle colorée sont atténuées par le coating à la colle de farine. Ces mesures de rugosité de surface semblent être un outil pertinent pour l'évaluation de l'impact de l'abrasion de l'eau de pluie.

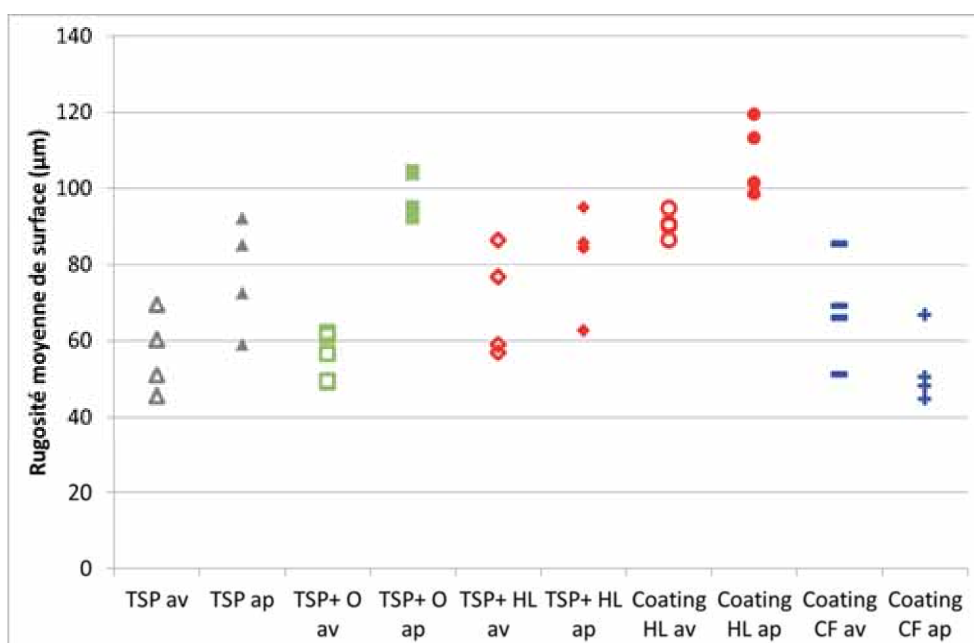
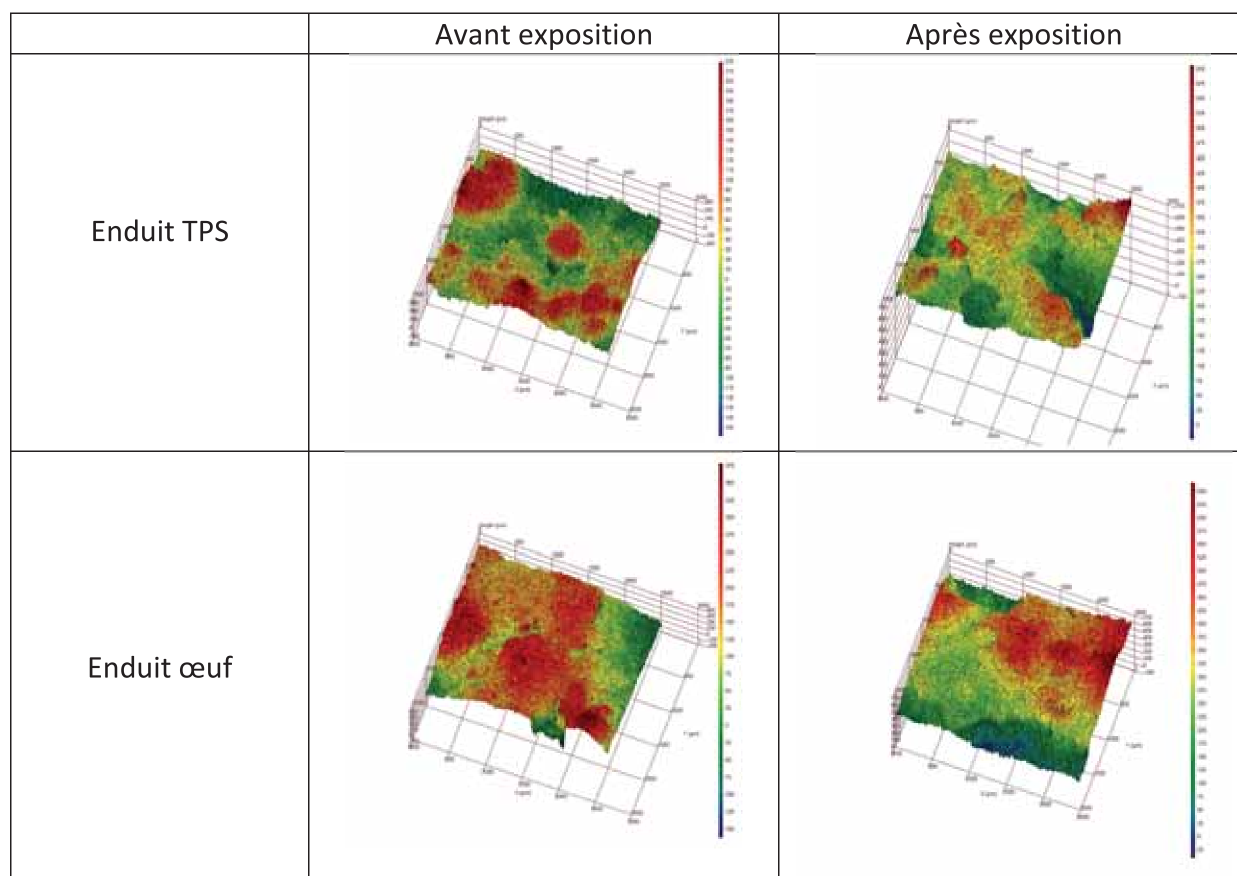
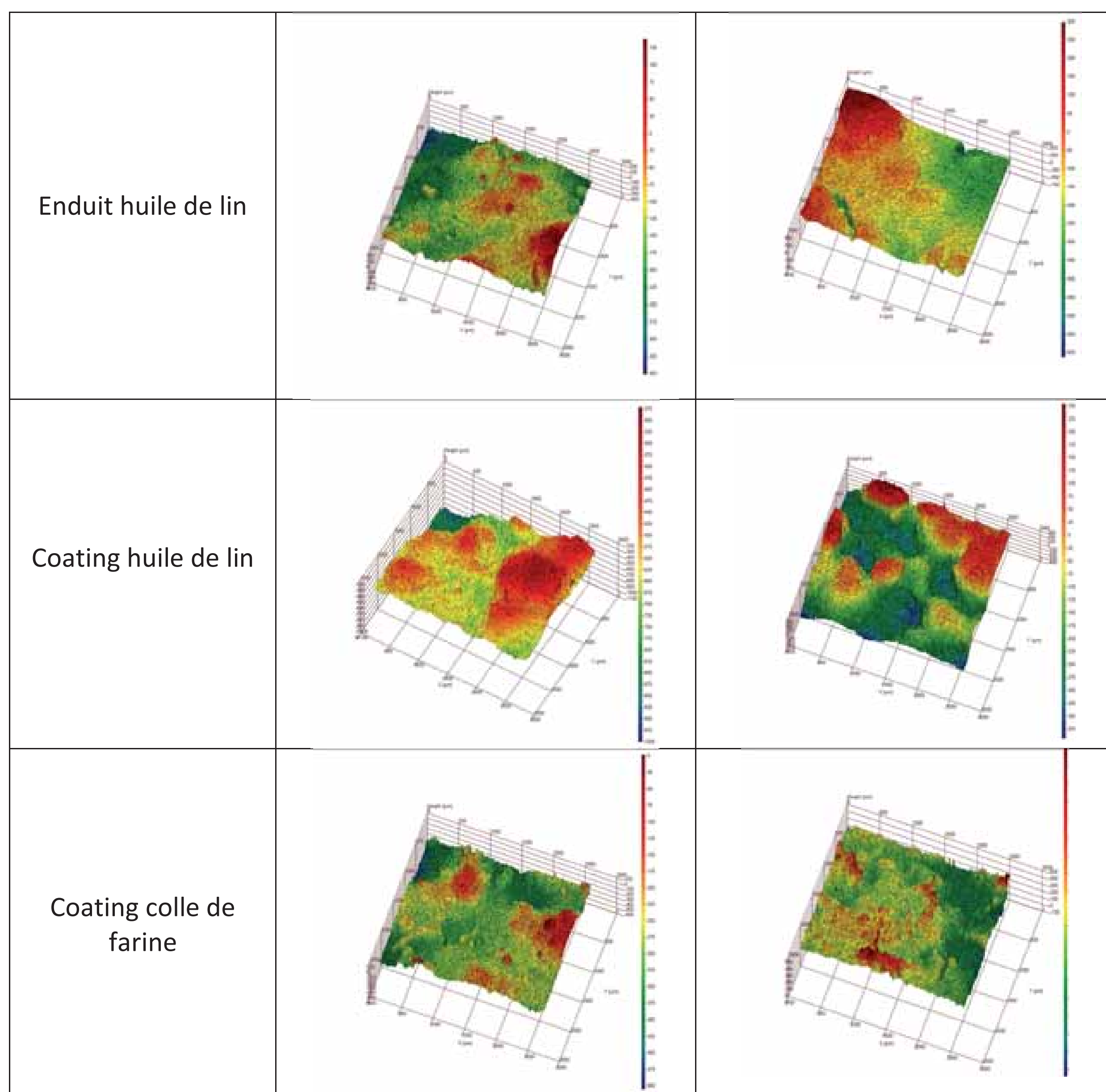


Figure 41 : Evolution de la rugosité moyenne des surfaces en terre avant et après exposition à l'environnement naturel.



	Avant exposition	Après exposition
Enduit TPS		
Enduit œuf		



2.3. Spectrométrie Infra-Rouge à Transformer de Fourier (IRTF)

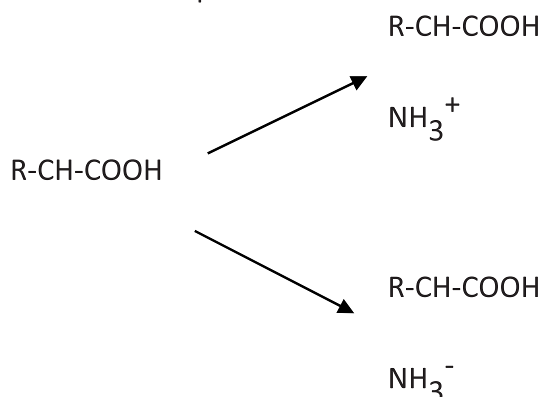
Dans le cadre de l'évaluation de la durabilité des biopolymères, il nous a semblé opportun de les caractériser individuellement à l'échelle moléculaire dans un premier temps puis d'identifier leurs éventuelles modifications suite à l'exposition à l'environnement naturel. Chaque produit a été caractérisé sur le banc ATR et a servi de référence pour l'identification au sein de l'enduit en terre. Afin de rendre l'identification dans le mélange de terre plus aisé, une extraction au chloroforme a été entreprise ; instantanée pour l'huile de lin, d'environ 3 heures pour le blanc d'œuf. La colle de farine a été quant à elle extraite par une mise en solution à l'eau chauffée pendant 2 heures.

Blanc d'oeuf

Composition

H2O: 87%à 90%
Protéines : 9,5 à 11,5%

Le blanc d'œuf est constitué en majorité de glucoprotéines (glucose et protéine) et contient de nombreux acides aminés soufrés.
Elles sont composées d'un enchainement d'acides aminées de formule générale :



Analyse IRTF : la caractérisation du blanc d'œuf est faite grâce à la présence des pics suivants :

– N-H stretching band : 3400-3200
C-H stretching band : 3100-2800
C=O stretching band : 1750-1600
C-N-H bending band : 1565-1500
C-H bending band : 1480-1300

L'identification du produit brut ne pose pas de problème, les bandes caractéristiques sont présentes (figure 42). Le spectre réalisé sur l'enduit contenant de l'œuf, avant exposition n'est pas vraiment exploitable et doit être refait. L'analyse effectuée sur l'enduit après exposition montre une nette diminution des N-H (présence de O-H?), C=O et un décalage ou une absence de liaisons C-N-H (à vérifier). L'augmentation très nette des liaisons peut résulter de la rupture de la double liaison des carboxyles et d'une recombinaison.

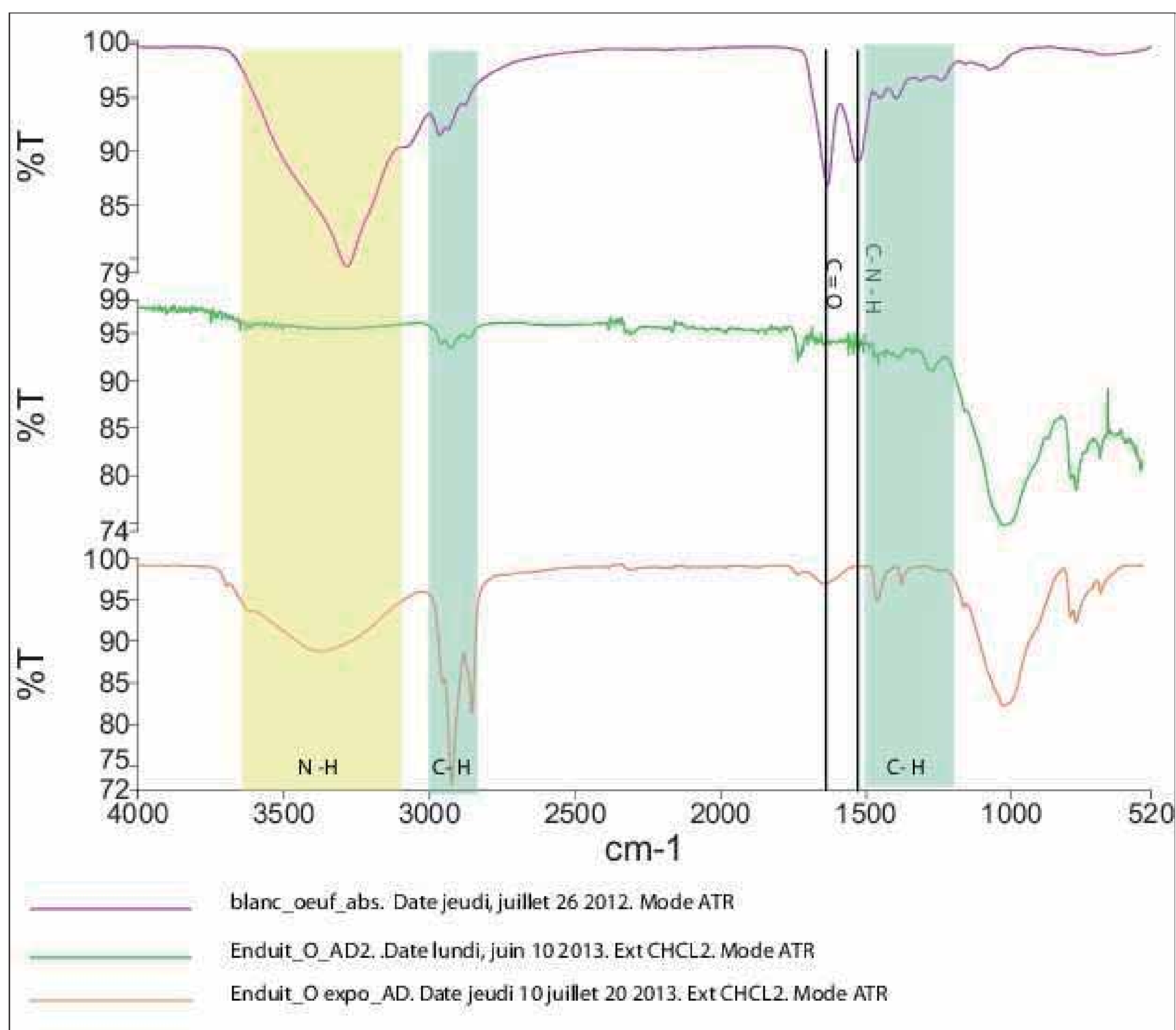


Figure 42 : Spectre IRTF du blanc d'œuf pur et sec, du blanc d'œuf dans l'enduit de terre, du blanc d'œuf dans l'enduit terre exposé à l'environnement pendant un mois.

Huile de lin

Les huiles utilisées dans le domaine des beaux-arts contiennent essentiellement des esters formés à partir d'acides gras insaturés (présence de C= C) et de glycérol.

Acides oléique : CH_3-$(Ch_2)_7$-CH= CH_3-$(Ch_2)_7$-CH-COOH

Acides linoléiques : CH_3-$(Ch_2)_4$-CH= CH_2-CH_2-CH-$(Ch_2)_7$-CH-COOH

Acide linolénique : CH_3 -CH_2-CH=CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH-$(Ch_2)_7$-CH-COOH

Analyse IRTF : la caractérisation de l'huile de lin est faite grâce à la présence des pics suivants :

– O-H stretching band : 3600-3200

C-H stretching band : 3000-2800

C=O stretching band : 1750-1730

– C-H bending band : 1480-1300

C-O stretching band:1300-900

C-H torsion band : 750-700

L'identification du produit brut ne pose pas de problème, les bandes caractéristiques sont présentes (figure 43). Le pic de Ch_2 est particulièrement intense dans l'huile fraîche en raison d'un environnement polaire, et celui des carboxyles est également important. Ces pics diminuent au fur et à mesure que l'huile se polymérise sous l'effet de l'oxygène et le la lumière (Derrick et al, 1999).

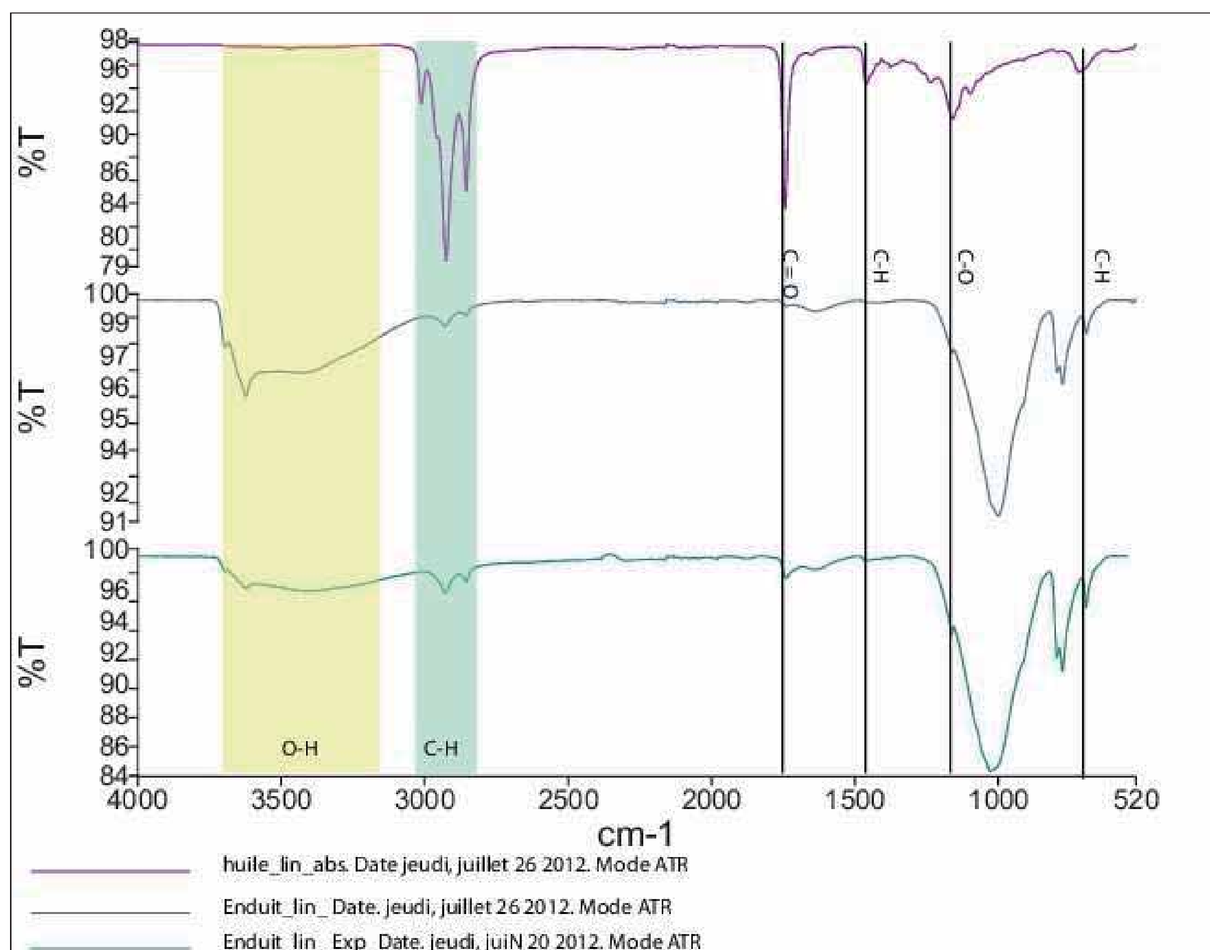


Figure 43 : Spectre IRTF de l'huile de lin fraîche, de l'huile de lin dans l'enduit de terre, de l'huile de lin dans l'enduit terre exposé à l'environnement pendant un mois.

V. Conclusion et protocole d'évaluation

Le travail du LRMH consistait à établir un protocole d'évaluation des surfaces en terre stabilisée avec un biopolymère et d'identifier par la même les méthodes les plus discriminantes à cette évaluation. A travers la réalisation des tâches 6, 7 et 8 incombant au laboratoire, il s'est avéré que pour avoir une vue générale de l'évaluation d'une surface en terre, il ne suffit pas de passer à travers le crible des analyses, mais d'avoir une approche plus généraliste sur la démarche d'évaluation. Ainsi, l'ensemble des propriétés a été disséminé à travers quatre axes de recherche qui dessinent le protocole final d'évaluation, à savoir les propriétés définissant l'ouvrabilité, l'efficacité, la compatibilité et enfin la durabilité de ces surfaces en terre modifiées. Il s'agit donc de déterminer, à travers le protocole :

- les modifications rhéologiques du matériau et son ouvrabilité à l'application ;
- les réponses à des critères d'efficacité, comme l'optimisation de la résistance à la pénétration d'eau de pluie ou à l'abrasion ;
- les compatibilités avec son matériau support d'origine, permettant notamment une « respiration » du matériau et des propriétés mécaniques similaires,
- une réelle optimisation de la durabilité du support qu'elles protègent face à un environnement naturel agressif.

Chacun de ces axes comporte au minima une méthode d'évaluation qui s'est montrée très discriminante à travers l'étude et qui peut être jugée essentielle au processus d'évaluation.
Le tableau ci-dessous reprend l'ensemble des propriétés mesurées au cours de l'étude en fonction des quatre axes de recherche et en indiquant leur faisabilité in situ (IS) et leur degré de discrimination entre les surfaces testées.
Enfin, nous avons établi une « fiche synthétique » permettant d'identifier les propriétés majeures de l'huile de lin et de la colle de farine, testées durant l'étude selon les recettes appliquées. La recette mise en œuvre avec le blanc d'œuf ne permettant de dégager nettement des modifications de propriétés dans l'enduit de terre, nous avons préféré limiter la comparaison aux deux biopolymères précédemment cités. Ces fiches ne permettent pas de comprendre le mécanisme de stabilisation en jeu mais de dégager les propriétés majeures qui pourront être étudiées au cours d'une nouvelle recherche spécifique sur chaque produit.

	Méthodes	Lab	IS	C/E	Appréciation
Ouvrabilité	Pénétration (mm)	X	X	E	☺☺
	Etalement (%)	X	X	E	☺☺
Efficacité	Contact à l'éponge	X	X	C-E	☺☺☺
	Absorption d'une microgoutte	X		C-E	☺☺
	Angle de contact	X		C-E	☺
	Résistance à l'abrasion (brosse métallique et scotch)	X	X	C-E	☺☺☺
	MEB	X		C-E	😐
	Porosimétrie mercure	X		C-E	☺☺
Compatibilité	Perméabilité à la vapeur d'eau	X		C-E	☺☺
	Module élastique	X		C-E	☺☺☺
	Retrait	X	X	C-E	☺
	Dilatation hygrique	X		C-E	☺☺
	Wedge Splitting	X		E	☹
Durabilité	Exposition naturelle	X	X	C-E	☺☺☺
	Contact à l'éponge	X	X	C-E	☺☺☺
	Rugosimétrie	X		C-E	☺☺
	IRTF	X		C-E	☺☺

☺ : discriminant ; ☺☺ : très discriminant ; ☺☺☺ : très discriminant et indispensable à l'évaluation
😐 : peu discriminant
☹ : pas discriminant ou nécessitant une adaptation particulière

Lab : laboratoire ; IS : In Situ ; C : Coating ; E : Enduit

Propriétés majeures de l'huile de lin

Modification faible de l'ouvrabilité de l'enduit

Résistance à la pénétration de l'eau liquide en enduit, hydrofugation du coating et résistance à l'abrasion

La perméabilité à la vapeur d'eau est mieux respectée sous forme d'enduit que de coating

Optimisation de la durabilité des surfaces en terre contre le ruissèlement et la pénétration d'eau liquide

➢ L'enduit terre/huile est préférable à l'application directe de l'huile en coating qui forme une barrière non perméable sur le support ; l'enduit est efficace vis à vis d'une réduction de la pénétration de l'eau liquide et une augmentation de la durabilité peut sûrement être optimisée via une recherche autour des concentrations d'huile dans l'enduit en respectant au mieux la perméabilité du support.

Propriétés majeures de la colle de farine

Application directe en coating de surface, filmogène non pénétrant à la C% testée

Quasi hydrofugation de la surface, mais adhérence pauvre du film sur le support ne le protégeant pas de l'abrasion

La perméabilité à la vapeur d'eau avec le coating est identique à celle de la terre non stabilisée

Soluble à l'eau, le coating ne résiste pas à des cycles de pluies, sa durabilité en extérieur est très faible.

➢ La colle de farine appliquée directement en surface du matériau terre protège efficacement d'un épisode ponctuel d'eau liquide, type projection de goutte, tout en respectant la perméabilité du support : la « respiration » du support est assurée. Par contre, sa durabilité est très faible face à des épisodes de pluies répétés et intenses, ne permettant pas une protection durable en surfaces extérieures. La pénétration du film de colle peut sûrement être optimisée en travaillant sur le taux de dilution de la colle, favorisant par là même son adhérence au support.

Références bibliographiques

Colas E., Mertz J.D., Thomachot-Schneider C, Barbin V., Rassineux F., 2011 - *Influence of clay coating properties on dilation behavior of sandstones*, Applied Clay Science, 52, 245-252.

Derrick M.R., Stulik D., Ledry J.M., 1999, Infrared spectroscopy in conservation science. The Getty Conservation institute. P.102

Drda´cky´M., Lesa´k J., Rescic S., Slı´zˇkova´ Z., Tiano P., Valach J., 2011, *Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces*, Materials and Structures DOI 10.1617/s11527-011-9778-x

EN 413-2, 1994 - Methods of Test for Mortar for Masonry : Part 2. Determination of Consistence of Fresh Mortar by Plunger, Water Retention and Air Content (Alcohol Method).

EN 459-2, 2001 - Building lime. Part 2: Test methods. 64p.

NF P94-051, 1993 – Sols : reconnaissance et essais - Détermination des limites d'Atterberg. Limite de liquidité à la coupelle – Limite de plasticité au rouleau.

NF EN 15802 Janvier 2010 Conservation des biens culturels Méthodes d'essai Détermination de l'angle de contact statique

NF EN 15803 Mars 2010 Conservation des biens culturels Méthodes d'essai Détermination de la perméabilité à la vapeur d'eau (δp)

Moore D. M., Reynolds R. C., 1997 - X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd ed.: Oxford University Press, New York, 380p.

Tiano P., Pardini C., 2008, *In situ monitoring of monumental surfaces* : proceedings of the international Workshop SMW08, 27-29 October 2008, Florence, Italie

Vandevoorde D., Pamplona M., Schal O., Vanhellemont Y., Cnudde V., Verhaeven E., 2009, *Contact-sponge method : Performance of a Promising Tool for Measuring the initial Water Absorption*, Journal of Cultural Heritage n°10, p.41-47.

XP CEN/ISO/TS 17892-12, 2005 - Geotechnical investigation and testing - Laboratory testing of soil - Part 12 : determination of Atterberg limits.

Annexes

Annexe 1 : Recette de la colle de farine blanche de blé

Mélanger 1 volume de farine blanche + 1 volume d'eau tiède
Faire bouillir 2 volumes d’eau
Ajouter le mélange eau et farine à l’eau bouillante

Chauffer à feu doux pendant 10 minutes en remuant
Le mélange épaissit et devient translucide
Retirer du feu, tamiser et ajouter 6 volumes d'eau
Utiliser comme eau de gâchage, à raison de 3 à 5 % du volume de mortier
Si besoin ajouter encore de l'eau.

Pour une application sous forme de coating directement à la surface du bloc, la dilution doit être plus importante.

Annexe 2 : Traitement des matières organiques (MO) sur la fraction inférieure à 80 µm.

Le traitement des matières organiques effectué avant de procéder à la récupération de la fraction fine (f< 2 µm), est réalisé selon le protocole suivant (Ecoles thématiques : argiles et sédiments, 2008) :

II.3.1- Les matières organiques

Les ciments organiques se rencontrent le plus souvent dans les sols, plus rarement dans les sédiments. En effet, la plupart d'entre eux se sont déposés en contexte aérobie non favorable à la conservation des molécules organiques. Toutefois, dans des zones humides mal drainées la matière organique peut être enfouie est conservée ; il en va ainsi des tourbières, des zones de mangroves. Les sédiments résultant sont souvent très foncés : argilites (shales et black shales des anglo-saxons), lignite ou couches charbonneuses. On notera pour mémoire, que certains sédiments peuvent contenir en faible quantité des fluides pétroliers (en suspensions ces échantillons montrent des irisations à la surface de l'eau) ; il ne s'agit pas à proprement parler de ciment mais leur présence peu empêcher la dispersion des argiles.

Le mode de destruction le plus couramment employé est l'attaque au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), même si une méthode par l'hypochlorite de sodium a été proposée (Rouiller *et al.*, 1974).Le protocole consiste à placer environ 10 à 20 g de matériau désagrégé dans un bécher de 800 mL de forme haute (pour éviter les projections) puis à l'humecter avec quelques mL d'eau osmosée. Une fois une pâte obtenue, on commence par verser dessus quelques dizaines de millilitres d'eau oxygénée (H_2O_2) 120 volumes à froid. En présence de fragments de matières végétales grossiers (débris de feuilles, racines…), il peut se produire une effervescence vive et rapide. Cette première étape terminée, on continue l'attaque à chaud (environ 50°C) avec H_2O_2 20 volumes, en ayant soin d'agiter régulièrement afin que le matériau n'attache pas au fond. On veillera à ce que le niveau de solution soit constamment d'environ 200 mL. Il faut absolument éviter d'aller à sec car le collapsage des particules peut alors être irréversible et les résultats granulométriques seront faussés. Le soir, le chauffage est coupé. Au matin, le cul du bécher est tapoté : si l'on observe le dégagement de bulles, l'attaque doit être poursuivie dans le cas contraire elle est terminée. En général, en fin d'attaque, l'aspect du matériau change : il devient plus lisse et sa couleur est rougeâtre (échantillons contenant des oxydes de fer) ou verdâtre à olivâtre. En général, selon la teneur initiale en matière organique, de 1 à 3% pour les sols très humiques, la durée de l'attaque varie de 1 à 2 semaines.
Si au bout de ce délai, on observe toujours un dégagement de bulles après tapotement d'échantillons de couleur rougeâtre, il est possible que
L'impact d'une telle attaque sur les minéraux a fait l'objet de discussions, notamment en ce qui concerne l'altération de phases, telles que les sulfures (pyrite par exemple) ou les minéraux argileux mal cristallisés contenant du fer ferreux dans leur structure.
En présence de produits pétroliers, on pourra essayer de procéder à leur dissolution par des solvants organiques comme le chloroforme, le trichloréthylène, etc. Cette approche a le mérite de ne modifier en rien le matériau.
Si les molécules organiques de masse moléculaire trop importante la voie de la dissolution à froid sera peu être inefficace et l'on procédera alors à chaud par la technique du soxhlet. Le matériau est placé dans une cartouche de cellulose et le chloroforme porté à une température proche de son point d'ébullition (61,26°C). La percolation du chloroforme à travers l'échantillon sur plusieurs cycles permet d'extraire tous les hydrocarbures (la solution dans le ballon devient alors jaunâtre à brunâtre).
L'intérêt de ces techniques est que les solvants organiques utilisés possèdent peu d'affinité adsorbante vis-à-vis de la surface des feuillets. Il est donc aisé de les éliminer par simple évaporation à l'air (sous hotte).

Rouiller J., Burtin G., Souchier B., 1974 – Note sur l'utilisation de l'hypochlorite de sodium dans l'analyse granulométrique des sols. Bull. ENSAIAS, Nancy, XVI, 89-98.
Ecolé thématique : argiles et sédiments. Poitiers 3-4 Novembre 2008. Organisation : A. El Albani. Publ. ASF, Paris, n°63, 130p.

ANNEXE 5

EARTHEN SURFACES STABILIZATION WITH BIOPOLYMERS: TRADITIONAL RECIPES AND LITERATURE REVIEW

Anger Romain [1], Fontaine Laetitia [1], Gandreau David [1], Bourgès Ann [2], Joffroy Thierry [1]

1 Laboratoire CRAterre
Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble
60 avenue de Constantine - BP 2636
38036 Grenoble Cedex 2
France
Tel.: +33 (0)4 76 69 83 35
Fax: +33 (0)4 76 69 83 69
romain.anger@grenoble.archi.fr
laetitia.fontaine@grenoble.archi.fr
gandreaudavid@hotmail.com
thierry.joffroy@grenoble.archi.fr

2 Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques
29, rue de Paris
77420 Champs-Sur-Marne
France
Tel: 01.60.37.77.80
Fax: 01.60.37.77.99
ann.bourges@culture.gouv.fr

Theme 6: Research in Materials and Technology for Conservation and Contemporary Architecture

Keywords: Earthen surfaces, biopolymers stabilization, traditional recipes, literature review

Abstract

Traditional recipes used by builders around the world in order to strengthen earthen material are extremely varied. The material is often reinforced by the addition of organic matter, from plants or animals. The long carbon chains of biopolymers can adsorb (bind), reversibly or irreversibly, to the surface of clay sheets and create networks linking clay particles together, thus improving the cohesion of the material. These traditional practices deserve a thorough inventory.

In parallel, the combination of clays and polymers is used for the manufacture of new composites in many areas of research and industry. In 1987, Toyota produced the first clay-polymer nanocomposite, whose mechanical properties are well above the polymer alone. In 2003, researchers at Oklahoma State University (USA), have managed to synthesize artificial nacre using clay particles as bricks and polymer as mortar. In 2007, David Schiraldi, a researcher at Case Western Reserve University (USA), invented the clay aerogels, materials with very low density formed from mixtures of clay, water and various biopolymers such as cellulose fibers or casein. Synthetic polymers and natural polysaccharides are used as "soil conditioners" in agriculture to improve soil physical properties: mechanical strength, permeability and erodibility. The mining industry also uses polysaccharides for the flotation process, which separates solid particles, taking advantage of differences in their surface properties in aqueous solution. These innovations call for revisiting traditional techniques for earthen material stabilization by organic additives (casein, cellulose, starch, egg white, etc.) placing greater emphasis on the quality of the dispersion of clays and biopolymers during mixing.

This research program is focused on a complete state of the art concerning firstly the inventory of traditional recipes, and secondly the literature review of clay-biopolymer interactions, in order to understand and develop new earthen renders for earthen heritage conservation.

1. INTRODUCTION

The affinity between clays and organic matter is nothing new. Earth is the preferred substrate of plants and, in the soil, clays are strongly bound to organic matter forming a clay-humic complex (Stevenson, 1994). Certain species of termites, mound-building termites, are able to construct extremely durable, rain-resistant structures, reaching up to 7m in height, thanks to the implementation of particularly stable clay-biopolymer composites, by adding elements to the soil such as plant and animal fibres, as well as their own saliva and excrements. It is actually a common practice to use termite mound soil, either by itself or mixed with other types of soil, to produce protective surface coatings for earth buildings. By macerating indigo leaves in a mixture of fibrous clay and water, the Maya created the famous 'Maya blue', an extraordinarily stable pigment that has stood the test of time for several millennia (Van Olphen, 1966). This affinity, associated with the catalytic properties of clays, may be the origin of life (Bernal 1951). Many studies have been made to understand how nuclides and their derivatives could be adsorbed on the surfaces of clay minerals (Franchi and al., 1999) and then concentrated so that their polymerization is triggered (Ferris and al., 1996).

2. TRADITIONAL PRACTICES IN THE FIELD OF EARTHEN CONSTRUCTION

This affinity also applies to the field of earth construction, when the material is reinforced through the addition of organic matter of vegetable origin such as fibres, leaves, bark, fruits, seeds, oils, gums, waxes, etc. or of animal origin such as blood, faeces and urine, milk casein, hair and bristle, etc. (Fontaine and Anger, 2009) (Fontaine and al., 2009) (Houben and Guillaud, 1995). The long carbon chains that are a basis for life can adsorb (adhere), reversibly or irreversibly, to the surface of clay sheets and create networks that link clay particles together, improving the cohesion of the material (Theng, 1979). In this context, on one hand, polymers must be released and dispersed, and on the other hand, clay particles must be dissociated, thus organizing a mineral-organic composite material.



Fig.1 – In this pot, the fruit pods of a tree called “néré” are heated to release in the water the tannin they contain. In Ghana and Burkina Faso, brown liquid obtained is projected onto earthen coatings and gives them a shiny appearance. The surface becomes hard and resistant to rain water. (Credits: CRAterre-ENSAG).

Organic additives are mainly used in plasters or protective surface coatings, with the aim of enhancing some of the final properties of the material, as a way of increasing mechanical strength and erosion resistance (better cohesion), improving the protection against water (where cohesion needs to be preserved), while, at the same time, maintaining the permeability to vapour that raw earth constructions require. This permeability is crucial as sealing coatings such as cement-based plasters, for example, can significantly damage the earth structures they cover: the water vapour that travel

inside the wall from the interior to the exterior of a house condenses at the interface between earth and cement and causes the detachment of the cement rendering mortar. In severe cases, this phenomenon leads to the loss of cohesion of the material under the coating.



Fig.2 – In Mali, shea butter, a natural vegetable fat, is heated and liquefied. It is then mixed with earth and applied as a protective earthen coating that resists the rain. (Credits: CRAterre-ENSAG, 2008).

Traditional recipes used by builders around the world are extremely diverse (Fontaine and al., 2008). Many innovative and environmentally friendly plasters have been developed through the use of earth materials. Traditional practices deserve a thorough inventory. Some of these recipes require that the ingredients are prepared in advance. Indeed, organic matter is often highly structured and hierarchical and, oftentimes, the molecules capable of consolidating the earth are not readily available. For instance, cellulose is the main constituent of plants (O'Sullivan, 1997), forming their cell walls. In wood or straw, cellulose molecules are intertwined and linked in complex structures with others polysaccharides and lignin, enabling their interaction with clays. Leaving the straw to rot in the ground for several days is a widespread practice: the structure of fibres is thus partially crushed, the cellulose is released and it can then stick to the clay particles. Sometimes, the molecules are readily available to interact directly with the clay, without the need for an initial preparation of the ingredients, as is the case of egg whites, consisting of 90% water and 10% macromolecules. Egg whites are a very potent binder of clay, often used in the manufacture of hard coatings, both resistant and insensitive to water, and were used in the Middle Ages as a common paint binder and paint varnish (Perego, 2005). The main protein found in egg whites is albumin. Mixed with earth, this protein adhesive sticks clay particles together and thus, a block of earth stabilized with egg whites does not lose its cohesion under water. Egg whites are not only an adhesive for clay particles, but make the material waterproof as well. Albumin has a double face: some parts of the molecule are hydrophilic (they like water) while others are hydrophobic (they repel water): it is known as an "amphiphilic" molecule. In earth, the hydrophilic parts are adsorbed on the clay particles which are coated with thin water molecule layers, while the hydrophobic parts remain around the outside and therefore in contact with air, forming a sort of surface membrane which repels water.



Fig.3 – On the left, these are two dried blocks immersed in water. The left one, consisting of earth only, disintegrates quickly. The right one, made of a mixture of earth and egg white, is not dispersed in water. On the right, sand was mixed with egg white and then dried, ground and sieved. Drops of water deposited on its surface form small beads: the sand became hydrophobic thanks to albumin molecules of egg white. (Credits: CRAterre-ENSAG).

The organic molecules selected by builders, which, like cellulose, strengthen the soil by holding the clay particles together, form gels in water: these are thickening or gelling agents and are mainly defined by the fact that they are long enough to adhere to several clay platelets at once and connect them. They are macromolecules, very large in size. The large family of polysaccharides (cellulose, starch, pectines, mucilages, gums like arabinogalactans from arabic gum, algae polymers like agar-agar or alginates) and that of proteins (casein, collagen, gelatin, keratin) have these two properties. These molecules very effectively improve soil cohesion.

3. CLAY/POLYMER COMPOSITES AND NEW MATERIALS FOR INDUSTRY

If the addition of organic macromolecules to improve the cohesion of earth materials is relatively common, to date, little attention has been paid to the quality of the composites obtained.

3.1 Nacre

Nature provides one wonderful example of an organic-mineral composite material: nacre is in fact composed of a “brickwork” arrangement of stacked flat and polygonal aragonite crystalline platelets (CaCO3), similar to clay platelets, surrounded by a biopolymer mortar (a chitinoidal scleroprotein called conchiolin). The resulting complex is highly structured and exceptionally hard: nacre is a “divided” material, with a tensile strength 3000 times greater than that of aragonite alone! The fascinating example of nacre illustrates the importance of stabilizing earth materials through the addition organic molecules, able to facilitate a better organization and greater cohesion of mineral particles - clay platelets for earth, aragonite crystals for nacre. Of course, earth is not only composed of clays, other grains have a role to play within this structural organization as well. However, nacre, a model material, was reproduced by researchers at Oklahoma State University, USA (Tang and al., 2003), who managed to synthesize, in 2003, an artificial nacre using clay particles as brickwork and a polymer as mortar. The mechanical properties of the organic-inorganic nanocomposite obtained are similar to those of natural nacre. While it is obviously unrealistic to seek to structure earth in such a perfect way, at the nanoscale, the spatial organization of nacre can serve as a model for new connections between clay layers and biopolymers. It mostly shows the extraordinary cohesion of clay-polymer composites. In fact, thoroughly mixing one of the most common constituents of the mineral kingdom - clay - with the

most common constituents of the plant and animal kingdoms - biopolymers – is enough to obtain very strong, fully sustainable materials.

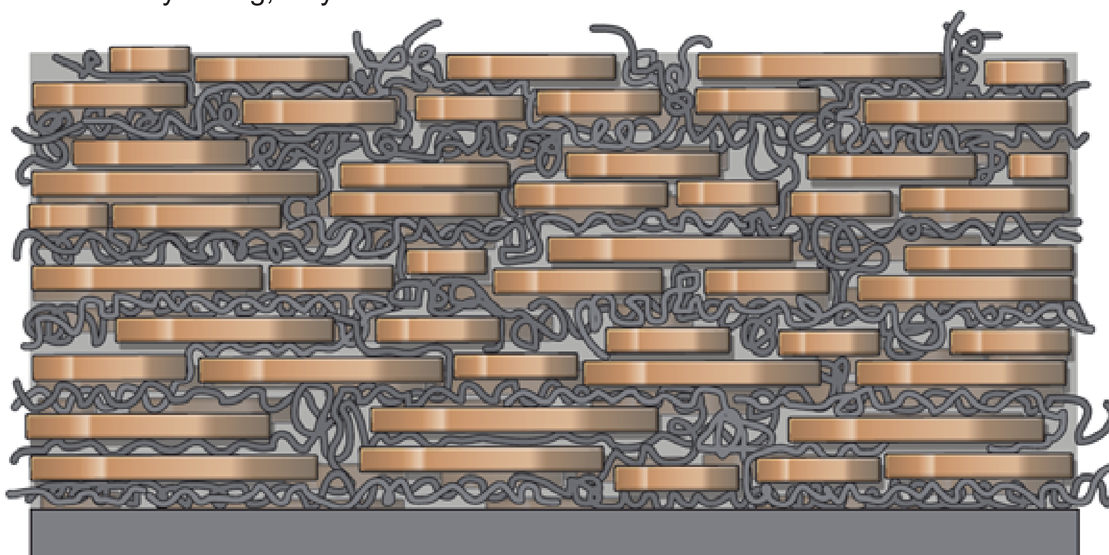


Fig.4 – The nacre is known for its incredible hardness. Yet it is a divided material! Such as clay, it consists mainly of microscopic mineral platelets. These plates are perfectly organized and arranged face against face, and coated with a mortar of proteins, in order to form an organo-mineral composite particularly strong. (Credits: Arnaud Misse, 2009).

3.2 Clay/polymer nano-composites

On the other hand, the very high mechanical properties of clay/polymer nano-composites (Pinnavaia and Beall, 2000), featuring exfoliated clay as a mineral filler in a plastic matrix, is an invitation to revisit the traditional techniques of earth stabilization through the use of organic additives (casein, cellulose, starch, egg whites, etc.) pointing out to the need to give greater emphasis to the quality of the dispersion of the clays and biopolymers during the mixing process. Indeed, when an organic additive is added to the soil, clay acts as a matrix while biopolymers are considered a "load", a compound present in minimal amounts compared to the matrix. The resulting material is a composite, an assembly of several compounds from different origins, which will have distinct properties from ones of each component. In 1987, Toyota produced the first clay/polymer nano-composite (Okada and al., 1990), whose mechanical properties are well above those of the polymer alone. The main idea behind the creation of these new materials is simple: break up the clay into individual sheets while mixing them with polymers. In contrast, in earth materials clay acts as a load added in very small quantities into the plastic matrix. As the clay is more dispersed within the matrix, the strength properties become more interesting: when the interactions between compounds take place at nanometric scale, the term “nanocomposite” is used. With regard to earth materials, by roughly mixing biopolymers with clay particles, we can obtain a coarse composite in which organic macromolecules coat the platelet aggregates. If the effort is made to disperse the aggregates beforehand, the result is a composite material with a much higher resistance, where the macromolecules coat every platelet. Also, if the platelets are exfoliated, which means that the sheets are individualized, we obtain a hyper-resistant nano-composite in which polymers interact with each sheet. In soil and in “classical” nano-composites, the interaction mechanisms between clays and polymers are identical, and the mechanical properties of the materials obtained are greatly improved. Already widely applied by nano-composite manufacturers with synthetic polymers, this line of research promises to yield fruitful results in the development of earth materials with added biopolymers, in order to offer to users some healthy, renewable and eco-friendly materials.

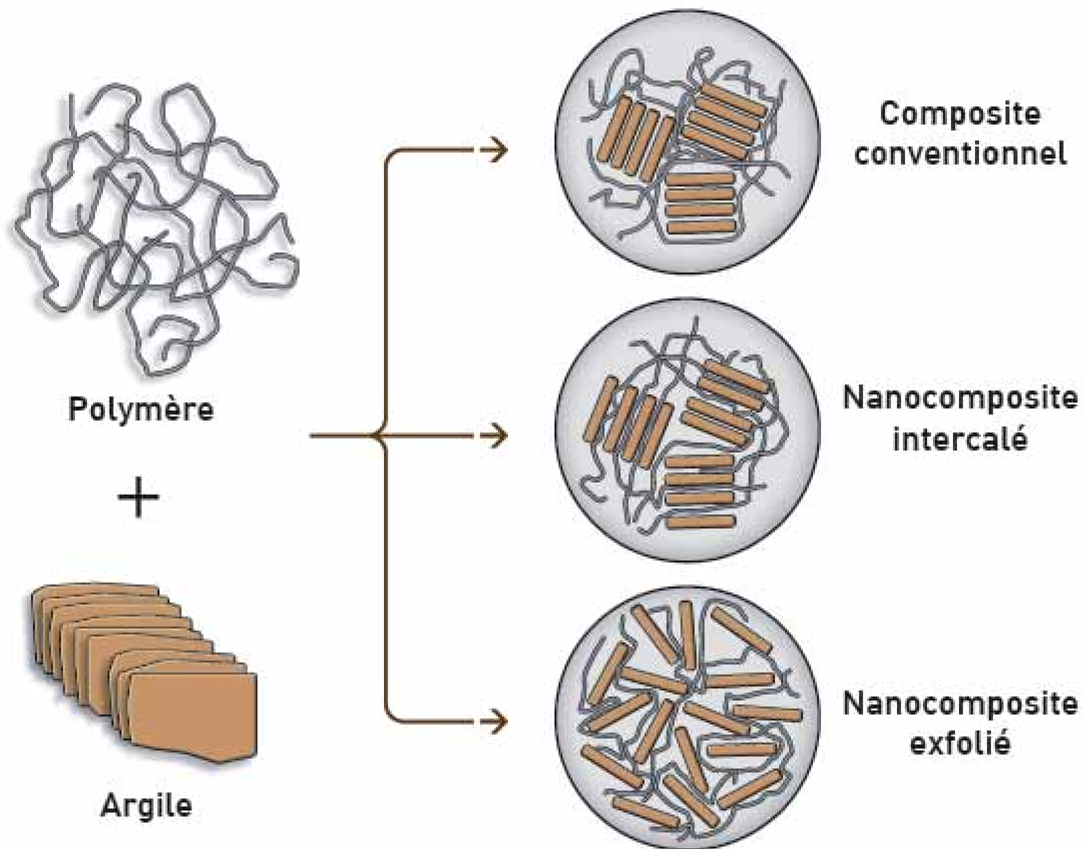


Fig.5 – By mixing biopolymers with clay particles, we get a conventional composite where organic macromolecules coat platelets aggregates. Taking care to disperse aggregates, the result is a nano-composite material much more resistant where macromolecules coat each plate. Finally, if platelets are exfoliated, ie, if the leaves are individualized, we obtain a nano-composite very strong in which polymers interact with each clay sheet. (Credits: Arnaud Misse, 2009).

3.3 Clay aerogels

Clay aerogels have emerged in recent years thanks to the work of David Schiraldi (Finalay and al., 2008) (Gawryla and al., 2009), researcher at Case Western Reserve University in the United States, who has already filed seven patents on ultra-low density materials composed by mixtures of clay, water and various biopolymers such as cellulose fibres or casein. These mixtures are lyophilized and contain 95 to 99% of air volume. In 2010, he formed a company, Aeroclay, which sells ultra-light foams that may be used for packaging, thermal or acoustic insulation as well as for absorption. Aerogels made of clay and cellulose fibres prove much more resistant than expected due to the formation of a nano-composite material: a sort of wattle and daub in which the two components (clay-earth and straw-cellulose) are combined around a three-dimensional network structure.

3.4 Soil conditioners

Synthetic polymers and natural polysaccharides are used as "soil conditioners" (Wallace and Terry, 1998) in agriculture (soil conditioning) to improve the physical properties of soil: mechanical strength, permeability and erodibility. The issues to be resolved are basically the same as those concerning the development of surface protections compatible with earth buildings, namely to improve the mechanic resistance of the material, improve its permeability to vapour and improve its resistance to the

erosion caused by rainwater. The main difference lies in the structure of the soils conditioned to increase crop production and the structure of building materials, as agricultural soils have a loose and airy structure consisting of a mixture of aggregates, and earth materials for building, like clay concrete, have massive and coherent structures.

3.5 Flotation in mining industry

The mining industry also uses polysaccharides during the flotation process, in which solid particles are separated, taking advantage of differences between their surface properties in an aqueous solution and in the presence of air bubbles. For example, at basic pH (10 to 10,5) starch adsorbs preferentially on hematite particles (iron oxide) and not on kaolinite particles (clay mineral) (Ma, 2010) (Ma and Bruckard, 2010): this differential adsorption is the basis for the separation of these colloids. Cellulose, dextrin and guar gum are other polysaccharides widely used in flotation processes (Liu and al., 2000). Because a very precise control of surface interactions between the biopolymers and colloidal minerals to be separated is required, studies on this subject inform us about the physicochemical conditions best suited to promote the adsorption of biopolymers on the different soil colloids (clay minerals, oxides and oxyhydroxides).

4. PHYSICOCHEMICAL INTERACTIONS BETWEEN CLAY AND BIOPOLYMERS

Publications dedicated to the description of the physicochemical nature of interactions between clays and polymers are scarce. Theng's book (Theng, 1979), published in 1979, still remains the main reference. However, recent studies (Labille and al., 2005) made on the use of mixed clay and polymers in the industries mentioned above, have led to further advances in this field.

The complexity of the interactions is due, on one hand, to the variety of colloidal minerals naturally present in soil and the diversity of plant macromolecules available and, on the other hand, to the influence of the chemical composition of the aqueous solutions used (pH and ionic strength in particular).

Clays are usually configured as lamellar shaped particles whose lateral dimensions are about one micrometer and with a thickness that can vary from a few nanometres to a few tens of nanometres. These particles have heterogeneous surface properties. The large faces have a permanent negative charge linked to the isomorphous substitution inside the sheet and this charge is independent from the physicochemical conditions of the environment. As for the edges, they have a variable charge, positive at acidic pH and negative at basic pH. This charge also varies depending on the ionic strength of the aqueous solution in which the clays are dispersed. In addition to clays, the colloidal fraction of soil frequently contains iron and aluminium oxides and oxyhydroxides, which bound clay to organic matter. They have a variable load depending on the pH and the ionic strength: unlike clays, these mineral particles do not show permanent negative charges.

The current state of knowledge does not make it possible to determine which macromolecules, including neutral, cationic or anionic biopolymers, are most effective in improving the cohesion of earth materials. It is generally accepted that the aggregation of mineral particles results from the organic bridging of macromolecules as they are adsorbed on several solid particles at once: the length of the molecular chain is a crucial parameter. Neutral polymers are generally poor flocculants for clay suspensions as they present themselves as spherically shaped molecular clusters and not as molecular chains that unfold in a fluid. However, the non-ionic macromolecules are very effective as soil conditioners because they can slowly unfold like a "coat of

paint" over the clay surfaces nearby. Negative polyelectrolytes show little affinity for the negative surfaces of clays. For this reason, starch is used as a depressant in the extraction of iron ore, to separate the hematite from the kaolinite: it adsorbs specifically on hematite particles while it repels the kaolinite particles, leading to the selective flocculation of hematite (Ma, 2010) (Ma and Bruckard, 2010). It is likely that these polyanions are better suited to improve the cohesion of soils rich in iron or aluminium oxides and hydroxides. However, the adsorption of starch on clays becomes significant when the pH decreases and when the ionic strength increases, especially in the presence of polyvalent cations. Positive polyelectrolytes can cause the aggregation of clay particles, even in the absence of inert electrolytes and so they are effective clay coagulants, even at low concentration. Still, these polycations tend to collapse quickly on the negative surfaces of clays, thus limiting the extension of bridging between particles.

5. CONCLUSION

If earthen material stabilization with animal or vegetal natural polymers has little been scientifically studied until now, it appears that clay and polymer mixtures are a growing research subject. Industrial applications are numerous and they are all sources of information to better understand and improve the traditional recipes in the field of earth construction. From a practical point of view, problems to be solved are often strikingly similar: thus in the case of soils conditioners, the goal is to slow down erosion while maintaining the porous structure of the material. In other cases, industrial applications require a detailed understanding of colloidal particles surface properties which are present in earthen material and their affinities with natural polymers, as a function of pH and ionic strength of the aqueous phase. For example, flotation in the mining industry provides valuable information on the conditions of adsorption of starch on kaolinite and hematite. Finally, spectacular and innovative materials made using polymer and clay show how the traditional recipes to stabilize earthen material with biopolymer are promising for construction. Just mix intimately one of the most common constituents of the mineral kingdom (clay) and the most common constituents of plant or animal kingdoms (biopolymers) and you can obtain resistant and fully environmentally friendly materials.

Bibliography

Bernal, J.D. (1951), *The Physical Basis of Life*, Londres : Routledge & Kegan Paul.

Ferris, J.P.; Hill Jr., A.R.; Liu, R. & Orgel, L.E. (1996), Synthesis of long prebiotic oligomers on mineral surfaces, *Nature* 381, pp. 59-61.

Finlay, K.; Gawryla, M. & Schiraldi, D. (2008), Biologically Based Fiber-Reinforced/Clay Aerogel Composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (3), pp. 615–619.

Fontaine, L. & Anger, R. (2009), *Bâtir en terre. Du grain de sable à l'architecture*, Paris : Belin, 224 p.

Fontaine, L. ; Anger, R. & Houben, H. (2009), Quelques mécanismes de stabilisation du matériau terre. De la stabilisation aux composites argiles-biopolymères. In Achenza, M. ; Correia, M. ; Guillaud, H. (2009), *Mediterra 2009, 1ère Conférence Méditerranéenne sur l'architecture de terre*. Montfalcone : Ed. Edicom, 679 p., pp. 473-379.

Fontaine, L.; Anger, R.; Houben, H.; Doat, P.; Van Damme, H.; Olagnon, C. & Jorand, Y. (2008), From stabilized earth to clay-biopolymer nanocomposites. In *Lehm 2008, 5th international conference on building with earth*, Koblenz, Allemagne.

Franchi, M.; Bramanti, E.; Morassi Bonzi, L.; Orioli, P.; Vettori, C. & Gallori, E. (1999), Claynucleic acid complexes: Characteristics and implications for the preservation of genetic material in primeval habitats, *Origine of Life and Evolution of the Biosphere* 29, pp. 297-315.

Gawryla, M.; Van den Berg, O.; Weder, C. & Schiraldi, D. A. (2009), Clay aerogel/cellulose whisker nanocomposites: a nanoscale wattle and daub, *Journal of Materials Chemistry* 19, pp. 2118-2124.

Houben, H. & Guillaud, H. (1995), *Traité de construction en terre*, Marseille : Parenthèses, 355 p.

Labille, J.; Thomas, F.; Milas, M. & Vanhaverbeke, C. (2005), Floculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides: effect of macromolecule charge and structure, *Journal of Colloid and Interface Science* 284 (1), pp. 149-156.

Liu, Q.; Zhang, Y. & Laskowski, J. (2000), The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction, *International Journal of Mineral Processing* 60, pp. 229-245.

Ma, X. (2010), Role of Hydrolyzable Metal Cations in Starch-Kaolinite Interactions, *International Journal of Mineral Processing* 97, pp. 100-103.

Ma, X. & Bruckard, W. (2010), Effect of pH and Ionic Strength on Starch-Kaolinite interactions, *International Journal of Mineral Processing* 94, pp. 111-114.

O'Sullivan, A.C. (1997), Cellulose: the structure slowly unravels, *Cellulose* 4, pp. 173–207.

Okada, A.; Kawasumi, M.; Usuki, A.; Kojima, Y.; Kurauchi, T. & Kamigaito, O. (1990), Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids, in *Materials Research Society Symposium Proceedings.*

Perego, F. (2005), *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Paris : Belin, 895 p.

Pinnavaia, T. J. & Beall, G. W. (2000), *Polymer–Clay Nanocomposites*, Wiley Series in Polymer Science.

Stevenson, F. (1994), *Humus Chemistry*, New York : John Wiley & Sons, 2nd edition.

Tang, K.; Kotov, N.; Magonov, S. & Ozturk, B. (2003), Nanostructured Artificial Nacre, *Nature Materials* 2 (6), pp. 413-418.

Theng, B.K.G. (1979), *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier, 362 p.

Van Olphen, H. (1966), Maya blue: A clay-organic pigment?, *Science* 154 (3749), pp. 645–646.

Wallace, A. & Terry, R. (1998), *Handbook of Soil Conditioners: Substances That Enhance the Physical Properties of Soil*, Marcel Dekker, 596 p.

Curriculum

Laetitia Fontaine is an engineer specialized in buildings materials. She works since 2004 in CRAterre-ENSAG, as a scientist researcher specialized in the relations between microstructure and macroscopic properties of earthen materials. She's co-responsible of one of the three themes of the scientific program of CRAterre laboratory, named "Matter / Materials".

Romain Anger is an engineer specialized in buildings materials. He works since 2004 in CRAterre-ENSAG, as a scientist researcher specialized in the relations between microstructure and macroscopic properties of earthen materials. He's co-responsible of one of the three themes of the scientific program of CRAterre laboratory, named "Matter / Materials".

David Gandreau is an archaeologist working in CRAterre since 2002 as a project manager specialised in conservation of earthen heritage. He is Coordinator of the CentralAsianEarth programme and responsible for the theme "Archaeology and conservation" of the scientific programme of the laboratory.

Dr Ann Bourgès works as a scientist specialised in stone and earth conservation in LRMH since 2006 where she leads research projects and practices decay diagnostic for French historical monuments. She earned her Phd in Mineralogy in 2006 at the university of Geoscience Ludwigs-Maximilians-Universität in Munich (Germany).

Thierry Joffroy is an architect who has specialised in earth construction for the last 25 years. He is currently the Chairman of CRAterre, the pedagogical coordinator of CRATerre-ENSAG post master course. In 2010, he has received the Conservation medal of the Architecture Academy for all the work he has been doing with CRAterre in the field of heritage conservation.

ANNEXE 6

MONITORING METHODS AND TOOLS ADAPTED TO EVALUATE PROPERTIES OF EARTHEN SURFACES

Bourgès A.[1], Anger R.[2], Fontaine L.[2] , Joffroy T.[2]

1 Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques
29, rue de Paris
77420 Champs-Sur-Marne
France
Tel: 01.60.37.77.80
Fax: 01.60.37.77.99
ann.bourges@culture.gouv.fr

2 Laboratoire CRAterre
Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble
60 avenue de Constantine - BP 2636
38036 Grenoble Cedex 2
France
Tel.: +33 (0)4 76 69 83 35
Fax: +33 (0)4 76 69 83 69
romain.anger@grenoble.archi.fr
laetitia.fontaine@grenoble.archi.fr
thierry.joffroy@grenoble.archi.fr

Theme 6: Research in Materials and Technology for Conservation and Contemporary Architecture

Keywords: earthen surfaces, evaluation, methods

Abstract

To prevent earthen surfaces from natural and anthropogenic weathering, performances of surface layers should present a good resistance to rain water erosion and to abrasion. In this purpose, the hardness and roughness of the surface have to be considered, as well as the increase of internal cohesion of those protective layers. Normalised physical methods already applied in the field of stone conservation or petroleum products as capillarity, water vapour permeability or mechanical measurements can be adapted and applied either in laboratory or directly in the field to earthen material evaluation.

In the frame of the laboratory research, earthen samples partially covered with a protective layer can be made and analysis performed. This paper will consider a methodology to evaluate state of conservation of decayed earthen surfaces or properties of new surfaces layers in respect to the earthen substrate. Some lab measurements should be adapted in order to be employed in a non destructive way (for instance capillary test). Others properties, such as adherence to the surface, may imply a sampling procedure. Finally, properties as workability and esthetical aspect can be directly measured and considered. Those methods and performances will be demonstrated in this paper to finally show easy field tests to evaluate properties of earthen surface.

1. INTRODUCTION

Since many years, the field of stone conservation has developed and improved treatments to consolidate internal cohesion of porous media or to innovate in new water repellent product. The field of historical monuments has been surrounded by chemical products and is still nowadays a area of innovation for chemical firms. Thus, architects and conservators

in charge of historical monuments have urgently required some tools to better know the needs of the monuments to evaluate the specific needs surrounded application of a conservation product. Terms of efficiency of products, compatibility with old surface, durability have emerged and with those the corresponding methods to satisfied those new exigencies. In 1997, Sasse and Snethlage wrote methods for the evaluation of stone conservation treatments (Sasse and Snethlage, 1997, p.227). Those methods gave some clues and requirements to evaluate cleaning or hydrophobic treatments, repair mortars or coatings on stones. Those requirements have been largely diffused through Europe, Germany and France in particular, and through a review made by the research laboratory of historical monuments (LRMH) on consolidation and hydrophobic treatments applied on stone monuments (Bromblet et al., 2002). It is a reference paper for any stone conservators of historical monuments, decisions makers and scientists to establish research protocol. More recently a review paper describes these criteria for selection and evaluation of products for the stone conservation (Tabasso and Simon, 2006).
Earthen construction is poor in such references and guidelines to evaluate treatments rarely exist. The main reason of this gap is the justified mistrust of earthen conservators towards chemical treatments. Because of a lack of evaluation methods and requirements, most of decision makers or scientist will prefer to not intervene or as less as possible, protecting the building or the site with external tools as shelters or capping for instance. Actually those will always be a solution to consider. But others ways are possible and need to be investigated as the use of bio-polymers. They are traditionally used in earthen material as the albumin of white egg or cellulose fibers decoction and have proved their hydrophobic or strengthener effects on earthen surfaces (Fontaine et al., 2008; Fontaine et al., 2009; Joffroy, 2006).

2. THE SPECIFIC REQUIREMENTS OF EARTHEN SURFACES

A protective layer on earthen surfaces can be applied in two different ways. It can be under a liquid form and be sprayed or brushed on the surface, or it can also be as a mud plaster already containing the active components. The first way involves that the applied layer should penetrate into the substrate, the second way that the plaster should be easy to apply and adhere to the substrate.
In this aspect, a protective layer on earthen material should protect the substrate from rainfall and erosion, improving the resistance to liquid water penetration as well as the resistance to abrasion, it should be easy to apply and with either a good penetration or a good adherence to the substrate. On the other hand, a protective layer should not stop water vapor permeability to allow the substrate to “breath” correctly, it should not change the aesthetic aspect of the surface, it should not increase too much the surface strength in order to keep a good mechanical compatibility between both surfaces.

Surprisingly, earthen material is not so different than stone. The mineralogy composition can be very close to some sedimentary stone, for instance some clay reach sandstone, can present similar grain and pore size distribution than earthen material. The sedimentary process is less developed for earth than for the sandstone and the clay content can be very important which involve a great sensitivity to water either in liquid or vapor phase. For those reasons, methods to evaluate properties of earthen surfaces should prevent the material from a excess of water. For instance, methods to evaluate capillary or drying on stone are not really adapted to earthen material as sample are in direct contact or even immersed in liquid water. As well, grain size may be large and heterogeneous in earthen material. Mechanical tests as drilling resistance or bi-axial flexural strength consider small surfaces of measurements and are thus not relevant.

3. SAMPLING FOR SUITABLE ANALYSIS

In the frame of any application and evaluation of a protective layer, samples have to be taken from the original substrate to determine its properties. Some field test can also be realized (field methods are listed in the paragraph 5), but samples are always needed. In order to evaluate efficiency and moreover compatibility of the protective layer with old substrate it has to be applied on samples of the original substrate and then studied in the laboratory. If large samples cannot be realized for lab tests, the substrate should be well characterized and lab test would be carried out on the substrate presenting the closest properties to the original one.

All measurements, either in the laboratory or in the field should be reproduced at least three times and at least on three different samples or areas.

4. ADAPTED METHODS TO EVALUATE EFFICIENCY AND COMPATIBILITY OF EARTHEN SURFACES

Before any protective layers to be applied, the substrate has to be identified and well characterized. The first requirement is then to determine the properties of the substrate in order to select the most compatible protective layer.

A protective layer applied on earthen materiel can be in two forms:

- a coating which can penetrate into the substrate
- a plaster layer which should adhere to the substrate

The table 1 summarizes the list of methods which can be applied on earthen materiel either in the laboratory or in the field. Each method should give information on the effectiveness of the layer and its compatibility with the substrate.

4.1. Workability properties

A protective layer applied as a plaster requires some workability properties. Thus methods were first developed for characterization of fresh lime or cement mortars (paste-like material, water entering into the composition, need to apply the material onto a substrate..). These standardised methodology set up originally for mortars and cement pastes have already used to characterise fresh earthen mortars or clay reach paste (Pkla et al., 2003; Bourgès and Vergès-Belmin, 2011). The consistency, in other terms the resistance to deformation, is measured by the penetration cone or dropping ball, while the workability is measured by the flow test (Pkla et al., 2003, Hendrickx, 2009;) (fig.1).

It has already shown that those methods can also be used as an approach to determine the rheological behavior of fresh pastes (Bourgès and Vergès-Belmin, 2011; Larrard 1998; Sedran 1995). For instance, the values of cone penetration have been published and correlated to the strength of concrete and mortar at early ages, a high penetration being correlated to a decrease in compressive strength (Al-Manasser and Nasser, 1990; Felicetti and Gattesco, 1997), and are directly correlated to the water / aggregate ratio.

Concerning the workability measured by the flow test, each state of workability corresponds to a range of flow values. It is clear that the flow will depend on the cohesivity of the material and these measurements of consistency and workability properties can be used to describe it (Bowler, 1996).

Large advantages of those methods are to be used either in the laboratory or in the field for a quick evaluation of the consistency and workability of the mud plaster.

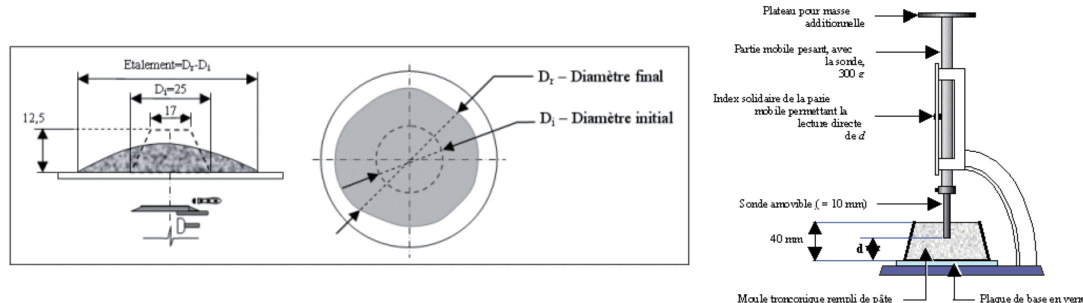


Fig.1: Schematic representation of the flow test and the penetration cone

4.2. Aesthetics properties

A protective layer or coating can change the aspect (color, roughness, brightness) of the surface. This esthetical aspect needs to be first evaluated and some tolerance limits can be determined through a dialogue with decision makers. Thus, taking pictures with a color chart are always an easy and fast way to appreciate the surface aspect. Color measurements using a colorimeter instrument will precisely measure the color variation and the brightness and can be equally measured in the lab and in situ. Visual aspect can also change through time and be influenced by UV or water exposition. It is always useful to well document any intervention at periodic interval. Color measurement is then a useful tool to evaluate durability of the surfaces in term of esthetical aspect.

4.3. Physical properties

Changes in physical properties reveal the effectiveness of the surface layer or coating to better resist to water penetration. They also indicate the compatibility of the new protective layer with the older substrate in term of water vapor permeability. First of all, the resistance to liquid water penetration can be measured in two ways: an hydrophobic evaluation of the surface with the micro-drop test, and the capillary evaluation of the surface with the sponge test.

The micro-drop test is simple and fast measurements which consist to let a micro-drop of water on the surface using a micro-pipette. Then the contact angle formed between the drop, the surface and the air can be measured (fig.2). If the angle is greater than 90° the surface can be considered as hydrophobic. The same measurement can also be used to evaluate the penetration of the coating into the substrate on lab samples. Reproducible micro-drops are settled along the profile of the sample, from the treated surface to the original substrate. Contact angle and time of micro-drop absorption can be taken.



Fig.2: Micro-drop test on a hydrophobic earthen surface, the contact angle is > 90 °

The contact sponge method was first developed at the CNT-Florence by Tiano and Pardini (2004) in the purpose to evaluate and monitored capillary of a protective layer in the laboratory as well as in the field. This low cost method has the advantage to not bring a large amount of water on the surface and for a short time of measurement (1 minute can be sufficient). It consists on pressing a wet sponge onto the surface with specific amount of water, time and pressure (Ferreira et al., 2011; Vandervoode et al., 2009). Working conditions have to be adapted to earthen material, but the method has already proved its correlation with others capillary measurements as karsten pipe and is a relevant test to characterize effectiveness as well as durability of a surface through time.

	Lab	Field	Coating (C) and/or Plaster (P)	Purpose
Penetration in mm	✓	✓	P	Consistency property
Flow in %	✓	✓	P	Workability/ property
Pictures	✓	✓	C-P	Esthetical aspect
Color measurements	✓	✓	C-P	Esthetical aspect
Sponge	✓	✓	C-P	Capillary property
Water vapor permeability	✓		C-P	Compatibility of the water vapor permeability of the substrate
Contact angle	✓		C-P	Hydrophobic property
Profile of micro-drop absorption	✓		C	Penetration depth of the hydrophobic coating
Abrasive strength	✓	✓	C-P	Mechanical property
Modulus of elasticity	✓		C-P	Mechanical property
Ultrasonic velocity	✓	✓	C-P	Mechanical property
Shrinkage	✓	✓	P	Mechanical property
Wedge splitting	✓		P	Adherence of a plaster layer to the substrate (Mechanical property)

Tab.1: Methods and test to evaluate efficiency and durability of a protective layer on earthen surface.

Finally, the water vapor permeability is valuable to evaluate the compatibility of the new protective surface with the older substrate. It consists in measuring the amount of water vapor crossing the material under a differential of atmospheric pressure (fig.3). The µ-value represent the coefficient of resistance of the material to water vapor permeability. Indeed, stone requirements indicate that water vapor permeability can only vary in the range of 30% of the permeability of the substrate. Such requirements can be established for earthen surface allowing the water vapor flow to circulate. The new norm NF EN 15803 (2010) established for evaluation of water repellent applied on stone, can be used for earthen material. Pre-conditioning of the earth sample at high humidity condition can be necessary for a slow drying and limited cracks of the sample disk.

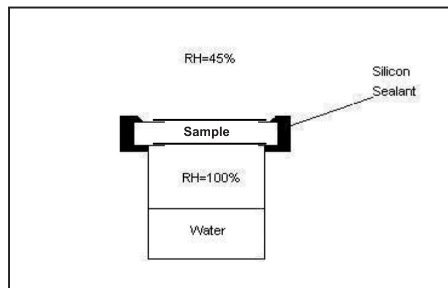


Fig.3: Schematic representation of the water vapor permeability measurement using the wet cup procedure.

4.4. Mechanical properties

Mechanical properties are significant to determine resistance to abrasion, and adhesion of a protective plaster to the substrate, but also to evaluate strength compatibility between a protective surface layer and its substrate. Indeed, over-strengthening of a surface may induce mechanical stress at the interface surface/substrate and involve most of the time a detachment of the surface along the interface.

Resistance to abrasion has been already adapted and well developed to earthen surface (séries technologies, 2000). It consists in brushing with a metal brush at a constant pressure over a given number of cycles. A coefficient of abrasion can be calculated expressing the ratio of the surface to the quantity of the material removed by brushing. The coefficient can then be compared before and after the application of the protective layer and determine its efficiency against erosion. It also can help to evaluate durability of the layer taking measurements trough a long period of time under environmental exposure.

Modulus of elasticity and ultrasonic velocity are non destructive testing and can be use on site, especially the ultrasonic velocity measurements. However they require specific and expensive scientific equipments. The aim of the measurement is to determine the time of flight of ultrasonic longitudinal waves V_p as a ratio with the distance between a transmitter and a receiver to the corrected time (time going from the transmitter to the receiver). The velocity is related to physico-mechanical characteristics such as the mineralogical composition, the intercrystalline connections, the porosity, and the moisture content. When a protective layer is applied as a coating, it will penetrate into the substrate and change its intercrystalline connection and porosity. Those changes will be revealed through the measurements and can be monitored through time exposure.

Measurement of the shrinkage seems to be a more suitable measurement than hygric or hydric dilatation. Indeed, dilatations are often measured in stone conservation as shrinkage can only be measured on a fresh paste. Materials with a high shrinkage will necessary present an important dilatation. Previous work (Bourgès, et al., 2003) shows that through cycling experiment expansion and shrinkage mount to a similar magnitude in a reversible way. Measurable shrinkage is the surface ratio between the wet and the dry material. To assure the adhesion of a new protective layer or coating, those should not present a shrinkage upper than the original substrate.

The wedge splitting test WST is a suitable test to quantify in a reproducible way the behavior of a plaster on a substrate (Bertrand, 2004). Such measurement can only be

carry out in a laboratory using the appropriate instrument (fig.4). This technique allows characterizing crack propagation along the interface of two materials. Thus, adherence is defined by the energy needed to detach the interface plaster/substrate. It will determine the type of breaking: adhesive at the interface plaster/substrate or cohesive within the plaster or within the substrate.

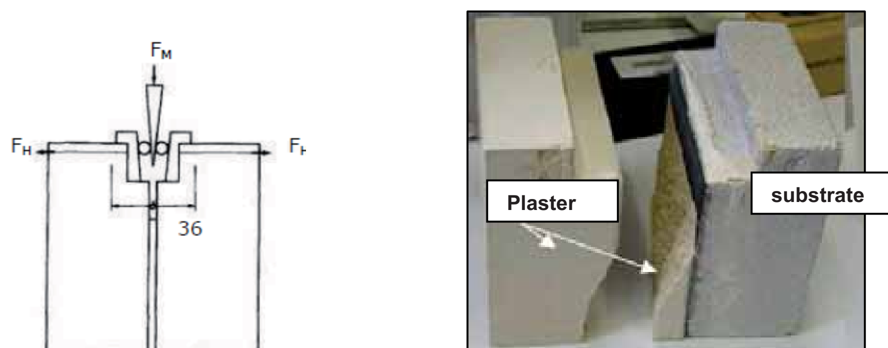


Fig.4: schematic representation of the wedge splitting test and picture of a sample after measurement of the adherence of a plaster to a substrate.

5. EVALUATION OF DURABILITY OF PROTECTIVE LAYER

Artificial weathering can be used to evaluate durability of the new protective layer. It has to consider the natural environment of the original substrate (UV, rain, frost exposure) and the adapted number of cycles. Main of the tests are carried out in climatic chambers where environmental conditions are controlled and monitored. Then, the different measurements carried out for the evaluation of efficiency should be re-measured and compared.
However, artificial weathering gives indication on the way the material will decayed, but is not relevant for weathering processes in the natural environment (Sasse and Snethlage, 1997). The best way to evaluate durability remains long time exposure to natural environment changes (several years). The following tests can be used in the field: pictures and condition mapping, color measurements, sponge test, abrasive test, ultrasonic velocity. Those measurements will indicate the evolution of the esthetical, capillary and mechanical properties through time and under natural environment exposure.

6. CONCLUSION

Before applying a new protective layer, the first and the main point to consider is its necessity. Is it the only way and the best way to preserve the monument and what are the local practices? Then it is essential to consider a general methodology and to stick to it for the evaluation of any new protective layer on earthen material. It can be divided in four interdependent steps.

Step 1: Visual site observations, condition mapping of the monument/ environmental condition

Step 2: Efficiency & Compatibility tests (laboratory and field measurements) - determination of the substrate properties before and after application of the protective layer

Step 3: Durability – determination of the properties of the protective layer after adapted artificial weathering and after long term exposure to natural environment.

Step 4: On site monitoring.

Using such methodology will reduce failures and incompatibility which have already occurred in the past.

Bibliography

Al-Manasser A.A., Nasser K.W. (1990) Laboratory and field tests with a new non-destructive apparatus, in *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol. 17, pp. 904-910.
Bowler G.K., Jackson P.J., Monk M.G. (1996) The measurement of mortar workability, in *Masonry International*, Vol. 10 N°1.

Bertrand L., (2004) Influence d'un MHEC sur les propriétés physique et mécaniques d'un enduit de rénovation de façade. Etude de l'adhérence de l'enduit sur une pierre de tuffeau. Thèse de doctorat, INSA de Lyon. 184 p.

Bourgès A., Vergès-Belmin V., (2011) Application of fresh mortar tests to poultices used for the desalination of historical masonry, *Materials and Structures*, vol. 44, n° 7, p.1233-1240.

Bourgès A., Simon S., Mueller U., (2003), The interaction of earthen materials with water in vapor and liquid phase and influences on their weathering behaviour**.** 9th Conference on the Study and Conservation of Earthen Architecture, Yazd, Iran, 8 pages

Bowler G.K., Jackson P.J., Monk M.G. (1996) The measurement of mortar workability, in *Masonry International*, Vol. 10 N°1.

Bromblet, P., Mertz, J.D., Vergès-Belmin, V., and Leroux, L. (2002), Consolidation et hydrofugation de la pierre. Paris : Direction du patrimoine. *Monumental*, p. 201-243.

Felicetti R., Gattesco N. (1997) A penetration test to study the mechanical response of mortar in ancient masonry buildings, in *Materials and Structures*, Vol. 31, pp. 350-356.

Ferreira, I., Pamplona, M., Simon, S., Lange, K., João Melo, M., (2011), Assessment of conservation treatments with the contact sponge, method on marble sculptures located in gardens, *Jardins de pierres, conservation de la pierre dans les parcs, jardins et cimetières*, 14es journées d'études de la SFIIC, Paris, pp.214-222.

Fontaine, L. ; Anger, R. & Houben, H. (2009), « Quelques mécanismes de stabilisation du matériau terre. De la stabilisation aux composites argiles-biopolymères » *in* Achenza, M. ; Correia, M. ;Guillaud, H. (2009), *Mediterra 2009, 1ère Conférence Méditerranéenne sur l'architecture de terre*, Montfalcone: Edicom, 679 p., pp. 473-379.

Fontaine, L.; Anger, R.; Houben, H.; Doat, P.; Van Damme, H.; Olagnon, C. & Jorand, Y. (2008), "From Stabilized Earth to Clay-Biopolymer Nanocomposites", *Lehm 2008, 5th International Conference on Building with Earth*, Koblenz, Germany.

Joffroy, Th., ed. (2006), *Les pratiques de conservation traditionnelles en Afrique*, Rome: ICCROM, 106 p.

Hendrickx R., (2009) The adequate measurement of the workability of masonry mortar, PhD study, KU Leuven, Belgium

Larrard F., Ferraris C.F. (1998) Rhéologie du béton frais remanié III- L'essai au cône d'Abrams modifié, in *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n° 215, Mai-juin, pp. 53-60.

NF EN 15803 (2010), Conservation des biens culturels Méthodes d'essai Détermination de la perméabilité à la vapeur d'eau (Жp)

Pkla A., Mesbah A., Rigassi V., Morel J.C. (2003) Comparaison de méthodes d'essais de mesures des caractéristiques mécaniques des mortiers de terre, in *Materials and Structures* Vol. 36, march 2003, pp 108-117.

Sasse, H.R. and Snethlage, R. (1997) Methods for the evaluation of stone conservation treatments. *Saving our architectural heritage – the conservation of historic stone structures*. Edited by Baer, N.S. and Snethlage, R. Berlin. pp. 223-243

Sedran T. (1995) Les bétons autonivelants (BAN) Synthèse bibliographique, *in Bulletin de liaison Laboratoire des Ponts et Chaussées* n° 196 – mars-avril, pp. 53-60.

Series Technologies (2000) Compressed earth blocks, testing procedures, ARSO, Nr 16, p.79.

Tabasso M. L., Simon S., (2006), Testing methods and criteria for the selection/evaluation of products for the conservation of porous building materials, *Reviews in conservation* number 7, p. 67-82.

Tiano, P., Pardini, C., (2004), Valutazione in situ dei trattamenti protettivi per il materiale lapideo. Proposta di una nuova semplice metodologia, *Arkos 5*, pp. 30-36.

Vandervoorde, D., Pamplona, M., Schalm, O., Vanhellemont, Y., Cnudde, V., Verhaeven, E., (2009), Contact sponge method: performance of a promising tool for measuring the intial water absorption, *Journal of Cultural Heritage* 10 pp. 41-47

Curriculum

Dr Ann Bourgès works as a scientist specialised in stone and earth conservation in LRMH since 2006 where she leads research projects and practices decay diagnostic for French historical monuments. She earned her Phd in Mineralogy in 2006 at the university of Geoscience Ludwigs-Maximilians-Universität in Munich (Germany).

Laetitia Fontaine is an engineer specialized in buildings materials. She works since 2004 in CRAterre-ENSAG, as a scientist researcher specialized in the relations between microstructure and macroscopic properties of earthen materials. She's co-responsible of one of the three themes of the scientific program of CRAterre laboratory, named “Matter / Materials”.

Romain Anger is an engineer specialized in buildings materials. He works since 2004 in CRAterre-ENSAG, as a scientist researcher specialized in the relations between microstructure and macroscopic properties of earthen materials. He's co-responsible of one of the three themes of the scientific program of CRAterre laboratory, named “Matter / Materials”.

Thierry Joffroy is an architect who has specialised in earth construction for the last 25 years. He is currently the Chairman of CRAterre, the pedagogical coordinator of CRATerre-ENSAG post master course. In 2010, he has received the Conservation medal of the Architecture Academy for all the work he has been doing with CRAterre in the field of heritage conservation.

ANNEXE 7

Protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale ou végétale
Projet PaTerre+

Aurélie VISSAC[1], Estel COLAS[2], Laetitia FONTAINE[1], Ann BOURGES[2], Thierry JOFFROY[1], David GANDREAU[1], **Romain ANGER[1]**

1. Laboratoire CRAterre – ENSAG
(Maison Levrat, Parc Fallavier, BP 53, 38092 Villefontaine Cedex / romainanger@yahoo.fr)
2. Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH)

Sur tous les continents, un patrimoine architectural riche et varié témoigne de l'utilisation de la terre crue comme matériau de construction depuis plus de onze millénaires. Actuellement, une centaine des biens inscrits sur la liste du patrimoine mondial sont des constructions en terre. Les sites tels que Djenné au Mali ou Aït Ben Haddou au Maroc, sont parmi les plus emblématiques de la liste. En Europe, la majorité du patrimoine bâti en terre est encore habité comme de nombreux centres villes historiques, tel Strasbourg, Darmstadt et Lyon, mais aussi en milieu rural comme le Dauphiné en France ou le Devon au Royaume Uni. La préservation de ces sites est donc une préoccupation contemporaine.

La terre crue, matériau local par excellence, a prouvé sa durabilité dans le temps, à l'exemple d'une partie de la muraille de Chine construite en terre il y a plusieurs siècles. Pourtant, elle est particulièrement vulnérable aux phénomènes d'érosion. Traditionnellement, un entretien régulier des constructions était suffisant. Aujourd'hui, la plupart des sites sont d'autant plus exposés aux intempéries à cause des changements climatiques créant de nouvelles conditions naturelles pour lesquelles ces architectures n'étaient pas forcément conçues. La préservation de ces sites se traduit généralement par le recouvrement d'enduits en terre (fig. 1)

Des adjuvants organiques, d'origine animale ou végétale, sont parfois ajoutés au matériau terre pour améliorer ses propriétés et la durabilité du bâti en terre. Par exemple, les femmes Kasséna (Nord Ghana et Burkina Faso) utilisent une décoction de cosses de néré (fig. 2). Ecrites ou orales, les sources d'information sont très diverses. Les compositions et les propriétés exactes des matériaux finis sont souvent mal connues.
Résultats de siècles d'expérimentations dans un environnement précis, ces recettes traditionnelles ne sont pas transposables d'un endroit à l'autre sans une nouvelle étape de recherche et tests de terrain. Or, les essais classiques appliqués aux matériaux de construction sont souvent mal adaptés à la terre crue, rendant difficile l'évaluation des propriétés du matériau terre.

Le projet PaTerre+ a pour objectif de créer puis diffuser des outils permettant de composer, de réaliser et de tester des enduits de protection à base de terre, compatibles avec leur support et résistants aux intempéries.

La première partie du projet consiste à compléter l'inventaire des pratiques traditionnelles et à les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches scientifiques menées

sur les interactions argiles/biopolymères. Ce travail de bibliographie se base sur le fond documentaire du laboratoire CRAterre, ainsi que sur les pratiques observées sur le terrain par des experts du CRAterre et des membres de la chaire UNESCO « Architectures de terre, cultures constructives et développement durable ».

La seconde partie vise à élaborer un protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre stabilisés. Les essais réalisés au LRMH portent sur la résistance mécanique et à l'abrasion, la capacité d'adhésion au support, tout en veillant à conserver la perméabilité à l'eau naturelle du matériau terre et à sa mise en valeur. Le vieillissement des enduits en conditions naturelles est également envisagé.

Enfin, un rapport final, écrit conjointement par les deux laboratoires, permettra l'édition d'un manuel technique à l'usage des professionnels. Il sera composé d'un catalogue de solutions permettant de stabiliser, lorsque cela est nécessaire, le matériau terre. Il décrira, également, un protocole d'essai utilisé pour sélectionner les solutions techniques et les tester afin de vérifier leurs performances et/ou affiner la composition avant leur utilisation à plus grande échelle.

1. Bourgès, A., Joffroy, T. & Taxil, G., 2002, Les surfaces décorées de la cathédrale de Navrongo "Our Lady of seven sorrows" au nord du Ghana, *Coré* 12, pp. 43-50.

2. Collectif Leonardo, 2006, Les Enduits de Terre. *Projet Leonardo da Vinci, Catalogue*. Ed. CRATerre-ENSAG, 52 p.

3. Fontaine, L. & Anger, R., 2009, *Bâtir en terre. Du grain de sable à l'architecture*. Ed. Belin, 224 p.

4. Houben, H. & Guillaud, H., 1995, *Traité de construction en terre*. Ed. Parenthèses, 355 p.

5. Joffroy, T. & Moriset, S., 2009, *Projets situés. 10 ans d'expérience sur le terrain*. CRAterre éditions, 160 p.

Recettes traditionnelles
&
Classification des stabilisants d'origine animale ou végétale

Aurélie VISSAC, Estel COLAS, Laetitia FONTAINE, Ann BOURGES, Thierry JOFFROY, David GANDREAU, Romain ANGER

La stabilisation organique de la terre crue

La conservation des architectures de terre de façon authentique pose toujours la question de la durabilité des matériaux. Dans le passé, celle-ci était souvent résolue grâce à un entretien régulier, mais certains patrimoines révèlent l'existence de recettes traditionnelles qui associent la terre à des stabilisants d'origine animale ou végétale pour la rendre plus résistante, imperméable à l'eau, ou pour obtenir un aspect plus valorisant.

Le projet PaTerre+ a pour objectif de créer puis diffuser des outils permettant de composer, de réaliser et de tester des enduits de protection à base de terre, compatibles avec leur support et résistants aux intempéries. La première étape consiste à compléter l'inventaire des pratiques traditionnelles et à les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches scientifiques menées sur les interactions argiles/biopolymères. Ce travail de bibliographie se base sur le fond documentaire du laboratoire CRAterre, ainsi que sur les pratiques observées sur le terrain par des experts du CRAterre et des membres de la chaire UNESCO « Architectures de terre, cultures constructives et développement durable ». La seconde partie vise à élaborer un protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre stabilisés.

Le cahier de recettes

Le travail d'inventaire de ces pratiques a permis de rassembler une trentaine de recettes différentes : 12 en Afrique, 11 en Europe, 6 sur le continent américain et 1 au Japon. Ce recensement révèle la diversité des méthodes de stabilisation organique de la terre crue ainsi que la complexité de ces techniques. En effet, ces recettes, utilisant des matériaux locaux, ne sont pas adaptables sans une important phase d'expérimentation. Le type de terre, le climat, l'exposition des murs, la mise en œuvre, le contexte social et culturel , etc. sont autant de facteurs qu'il faut prendre en compte. L'analyse de ces recettes rassemblées dans ce document sont une première étape vers la compréhension des interactions entre les argiles et les molécules du vivant.

La terre étalée sur les murs de la mosquée de Djenné, au Mali, a été préalablement mélangée au foin d'une céréale appelée fonio. Elle a « pourri » pendant plusieurs jours au soleil, afin que les fibres se décomposent partiellement et que la cellulose qu'elles contiennent, sorte de colle naturelle, se mélange aux argiles.

Chapelle de la réconciliation, à Berlin, par Martin Rauch. L'enduit blanc de l'alcôve a été réalisé en terre stabilisée à la caséine.

RECETTE N°26 : BADIGEON – CASÉINE, CARBONATE D'AMMONIUM – FRANCE

- Laisser gonfler, pendant 2 h, 360 g de caséine et une quantité de carbonate d'ammonium égale à la moitié du volume de caséine, le tout dans 2 L d'eau
- Parallèlement, laisser gonfler 5 kg de craie additionnée éventuellement de pigments, dans 2,5 L d'eau
- Une fois la caséine gonflée d'eau, mélanger les deux préparations
- Laisser reposer encore 30 minutes

Algues utilisées au Japon pour la fabrication de colle d'algue, incorporée dans la masse des enduits en terre pour les stabiliser.

RECETTE N°14 : ENDUIT – COLLE D'ALGUE – JAPON

- Ajouter un seau d'eau à 1 kg d'algue séchée en poudre, laisser bouillir pendant une heure
- Filtrer le liquide visqueux obtenu, laisser refroidir
- Utiliser comme eau de gâchage

Cactus opuntia ficus

RECETTE N°11 : ENDUIT – JUS DE CACTUS FERMENTÉ – MEXIQUE

- Extraire 350 g de pulpe de feuilles
- Couper en petits morceaux
- Mettre à tremper dans 0,5 L d'eau à température ambiante pendant 24 h
- Ajouter 5 à 10% d'eau pour rendre cette solution visqueuse plus fluide

Beurre de karité : préparation et mise en œuvre de l'enduit

RECETTE N°21 : ENDUIT DE FINITION – BEURRE DE KARITÉ – SÉGOU, MALI

- Tamiser 60 L de terre rouge à 1 mm
- Humidifier à l'état plastique
- Faire fondre 5 à 6 L de beurre de karité
- Mélanger et ajouter de l'eau pour ajuster la consistance

Cosse de néré – décoction – application du badigeon sur l'enduit de finition pour la décoration de l'habitat Kassena au Ghana et au Burkina Faso

RECETTE N°29 : BADIGEON – COSSES DE NÉRÉ – GHANA

- Tremper dans l'eau les cosses de néré séchées, pendant au moins une nuit
- Puis, le lendemain, les faire bouillir
- On obtient une eau de cuisson dont la couleur très foncée se situe entre le rouge et le noir

Cases obus des Mousgoums

RECETTE N°2 : BAUGE, CASE OBUS – BOUSE DE VACHE, HERBES – CAMEROUN

- Piocher la terre, répartir en plusieurs petits tas, mouiller, puis malaxer pour avoir une consistance visqueuse
- Mélanger à de la bouse de vache ou du crottin de chèvre
- Couper l'herbe finement, la répartir sur le mélange de terre et d'excréments
- Arroser l'ensemble et malaxer jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène
- Laisser pourrir pendant sept à huit jours, en arrosant pour éviter le sèchage

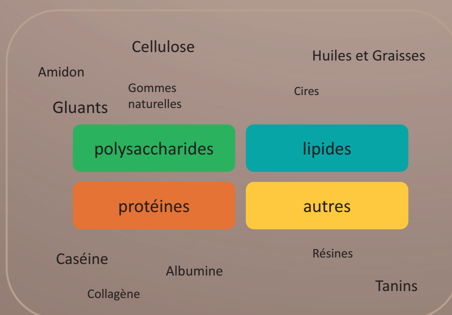
Classification des molécules

Les recettes sont répertoriées en fonction de la nature du principal stabilisant organique employé (type de molécule interagissant avec la fraction fine de la terre).

On détermine ainsi quatre grandes familles :

- Les polysaccharides, longues chaînes de sucres simples (notamment le glucose) parmi lesquels on trouve la cellulose, parfois associée à la lignine (bouse de vache, balle de riz, fibres fermentées, méthylcellulose, terre de termitière, etc.), les gluants ou jus végétaux gélatineux (cactus, agave, vigne sauvage, aloe vera, algues, etc.) l'amidon (colle de farine, de fécule de pomme de terre, riz gluant, etc.) et les gommes naturelles (gomme arabique, gomme de guar et gomme xanthane).
- Les lipides, corps gras regroupant les huiles (lin, kapok, poisson, etc.), les graisses animales et le beurre de karité et les cires telles que la cire d'abeille et de carnauba.
- Les protéines, molécules amphiphiles complexes. On trouve notamment l'emploi de la caséine du lait et de l'albumine de l'œuf ou du sang.
- Enfin une quatrième classes de molécules regroupant les tanins (décoction de néré et gousses d'acacia) et les résines telles le dammar.

Les interactions argiles/biopolymères dépendent de la nature des molécules mises en jeu, de leur charge de surface, de leur caractère hydrophobe ou hydrophile, etc.



Suite du projet

La seconde partie du projet vise à élaborer un protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre stabilisés. Les essais réalisés au LRMH portent sur la résistance mécanique et à l'abrasion, la capacité d'adhésion au support, tout en veillant à conserver la perméabilité à l'eau naturelle du matériau terre et à sa mise en valeur. Le vieillissement des enduits en conditions naturelles est également en cours.



Test de contact à l'éponge (efficacité)

Test d'absorption d'une microgoutte d'eau (efficacité)

Test de pénétration (ouvrabilité)

Test d'étalement (ouvrabilité)

Enfin, un rapport final permettra l'édition d'un manuel technique à l'usage des professionnels. Il sera composé d'un catalogue de solutions permettant de stabiliser, lorsque cela est nécessaire, le matériau terre. Il décrira, également, un protocole d'essai utilisé pour sélectionner les solutions techniques et les tester afin de vérifier leurs performances et/ou affiner la composition avant leur utilisation à plus grande échelle.

LRMH Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques
CRAterre
Unité de Recherche Architecture Environnement & Cultures Constructives
école nationale supérieure architecture grenoble

Titre : **Protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale et végétale – Interactions argiles/biopolymères - Projet PaTerre+**

Title: **Protection and conservation of earthen architectural heritage by natural stabilizers, from animal or vegetal origin – Clay/biopolymers interactions - Project PaTerre+**

Aurélie VISSAC[1], Estel COLAS[2], Laetitia FONTAINE[1], Ann BOURGES[2], Thierry JOFFROY[1], David GANDREAU[1], **Romain ANGER[1]**

1 Laboratoire CRAterre - ENSAG, 60 avenue de Constantine, BP 2636, 38036 Grenoble cedex 2, romain.anger@grenoble.archi.fr
2 Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne

Résumé

Les architectures de terre crue qui abritent les hommes depuis des millénaires, sont des patrimoines particulièrement vulnérables aux phénomènes d'érosion. Cette vulnérabilité est d'autant plus forte avec les changements climatiques qui confrontent ces patrimoines à des conditions naturelles pour lesquels ils n'étaient pas construits à l'origine. La conservation de façon authentique des architectures de terre pose toujours la question de la durabilité des matériaux, solutionnée bien souvent par un entretien régulier. Il existe, à travers le monde, une diversité incroyable de recettes traditionnelles où l'on associe la terre à des stabilisants d'origine animale ou végétale. Ces substances organiques libèrent pour certaines de longues chaînes biopolymères qui interagissent avec les plaquettes d'argiles [1], renforçant certaines propriétés de la terre (cohésion, plasticité, résistance à l'eau, etc.). Ces molécules du vivant sont classées en quatre catégories : les polysaccharides (cellulose, amidon etc.), les lipides (huiles, graisses et cires), les protéines (albumine, caséine, collagène) et enfin une catégorie comprenant d'autres composés complexes (tanins, résines).
Ce programme de recherche porte sur l'inventaire des pratiques traditionnelles puis l'état de l'art des interactions argile-biopolymères et enfin sur la mise au point de tests de laboratoire et de terrain afin de comprendre et d'appliquer ces recettes pour la conservation des patrimoines en terre.

Abstract

Earthen architectures, which have sheltered Man for millennia, are a heritage particularly vulnerable to erosion. Vulnerability has increased due to climate change, confronting such built structures to environmental conditions different from those to which they were originally adapted. Authenticity in earth heritage conservation invariably poses the question of the durability of materials, often solved through the application of regular maintenance procedures. All over the world, an incredible variety of traditional recipes in which earth materials are combined with stabilizers of animal or vegetal origin, can be found. Some of these organic substances release long-chain biopolymers that interact with clay platelets [1], reinforcing some of the natural properties of earth (cohesion, plasticity, water resistance, etc.). These molecules of life are classified into four categories: polysaccharides (cellulose, starches, etc.), lipids (oils, fats and waxes), proteins (albumin, casein, collagen) and last, a category that includes other complex compounds (tannins, resins).

This research programme focuses on the inventory of traditional and state of the art of clay-biopolymer interactions, and on the development of laboratory and field tests aimed at understanding these recipes and applying them in the conservation of earth built heritage.

Mots clés

Construction en terre, enduits de protection, recettes traditionnelles, stabilisation organique, biopolymères

Introduction

Sur tous les continents, un patrimoine architectural riche et varié témoigne de l'utilisation de la terre crue comme matériau de construction depuis plus de onze millénaires. Actuellement, une centaine des biens inscrits sur la liste du patrimoine mondial sont des constructions en terre. Les sites tels que Djenné au Mali ou Aït Ben Haddou au Maroc, sont parmi les plus emblématiques de la liste. En Europe, la majorité du patrimoine bâti en terre est encore habité comme de nombreux centres villes historiques, tel Strasbourg, Darmstadt et Lyon, mais aussi en milieu rural comme le Dauphiné en France ou le Devon au Royaume Uni. La préservation de ces sites est donc une préoccupation contemporaine.
La terre crue, matériau local par excellence, a prouvé sa durabilité dans le temps, comme le montre par exemple une partie de la muraille de Chine construite en terre il y a plusieurs siècles. Pourtant, elle est particulièrement vulnérable aux phénomènes d'érosion. Traditionnellement, un entretien régulier des constructions était suffisant. Aujourd'hui, la plupart des sites sont davantage exposés aux intempéries, notamment à cause des changements climatiques, créant de nouvelles conditions naturelles pour lesquelles ces architectures n'étaient pas forcément conçues. La préservation de ces sites se traduit généralement par le recouvrement d'enduits en terre. C'est le cas, par exemple, de la mosquée de Djenné (figure 1) où toute la population prend part à cet entretien lors de festivités annuelles.



Figure 1 : Les maçons de Djenné enduisent la mosquée, hissés sur les échafaudages permanents en bois © Maya Pic/CRAterre-ENSAG

Des adjuvants organiques [2], d’origine animale ou végétale, sont parfois ajoutés au matériau terre pour améliorer ses propriétés et la durabilité du bâti en terre.
Cette consolidation du matériau terre est à l’image des grandes termitières de plusieurs mètres de haut, étonnamment résistantes à la pluie. Les termites mélangent la terre avec de grandes molécules naturelles contenues dans leur salive et leurs excréments. Ce sont de véritables colles des argiles. Tout comme les termites, les hommes ont exploité ce principe. A l’échelle de la planète, il existe de très nombreuses recettes de stabilisation organique qui consolident et valorisent la terre crue. L’étude de ces pratiques traditionnelles permettra la compréhension de des interactions argiles/biopolymères.

Projet PaTerre+

Le projet PaTerre+ a pour objectif de créer puis diffuser des outils permettant de composer, de réaliser et de tester des enduits de protection à base de terre, compatibles avec leur support et résistants aux intempéries. La première partie du projet consiste à compléter l’inventaire des pratiques traditionnelles et à les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches menées sur les interactions argiles/biopolymères. Ce travail de bibliographie se base sur le fond documentaire du laboratoire CRAterre, ainsi que sur les pratiques observées sur le terrain par des experts du CRAterre et des membres de la chaire UNESCO « Architectures de terre, cultures constructives et développement durable ». La seconde partie vise à élaborer un protocole adapté à l'évaluation de l'ouvrabilité, de l'efficacité, de la compatibilité et de la durabilité d'enduits de protection en terre stabilisés. Les essais réalisés au LRMH portent sur l’évaluation des propriétés capillaires, de la résistance mécanique à l’abrasion, et d’adhésion au support d’enduits stabilisés ou de revêtements directement appliqués sur le substrat en terre. Les propriétés de perméabilité à la vapeur d’eau et de dilatation hygrique naturelle du matériau terre sont mises en exergue. Le vieillissement naturel des enduits exposés aux conditions environnementales variables est également envisagé.
Enfin, un rapport final, écrit conjointement par les deux laboratoires, permettra l’édition d’un manuel technique à l’usage des professionnels. Il sera composé d’un catalogue de solutions permettant de stabiliser, lorsque cela est nécessaire, le matériau terre. Il décrira, également, un protocole d’essai utilisé pour sélectionner les solutions techniques et les tester afin de vérifier leurs performances et/ou affiner la composition avant leur utilisation à plus grande échelle.

Inventaire des pratiques de stabilisation traditionnelle

Le travail de recensement des pratiques traditionnelles a révélé une trentaine de recettes à partir de stabilisants très divers. Parmi les recettes sélectionnées, douze viennent du continent africain, onze d’Europe, six du continent américain et une d’Asie. Les sources d’informations, allant de témoignages directs d’artisans à des recettes expérimentées en laboratoire où trouvées dans des livres et rapports, sont très variables. Aussi, certaines de ces recettes sont très détaillées, d’autres au contraire sont assez vagues. Par ailleurs, on peut distinguer les recettes issues de la tradition orale, fruits de siècles d’expérimentation, connues de toute une région, de celles dont la pratique est plus isolée, qui sont souvent le résultat d’une recherche individuelle et récente.

Les biopolymères qui interagissent avec les plaquettes d’argiles, à une échelle invisible à nos yeux, sont regroupés en quatre grandes catégories en fonction de leur nature chimique : les polysaccharides, les lipides, les protéines et une dernière catégorie comprenant d’autres molécules complexes (figure 2).

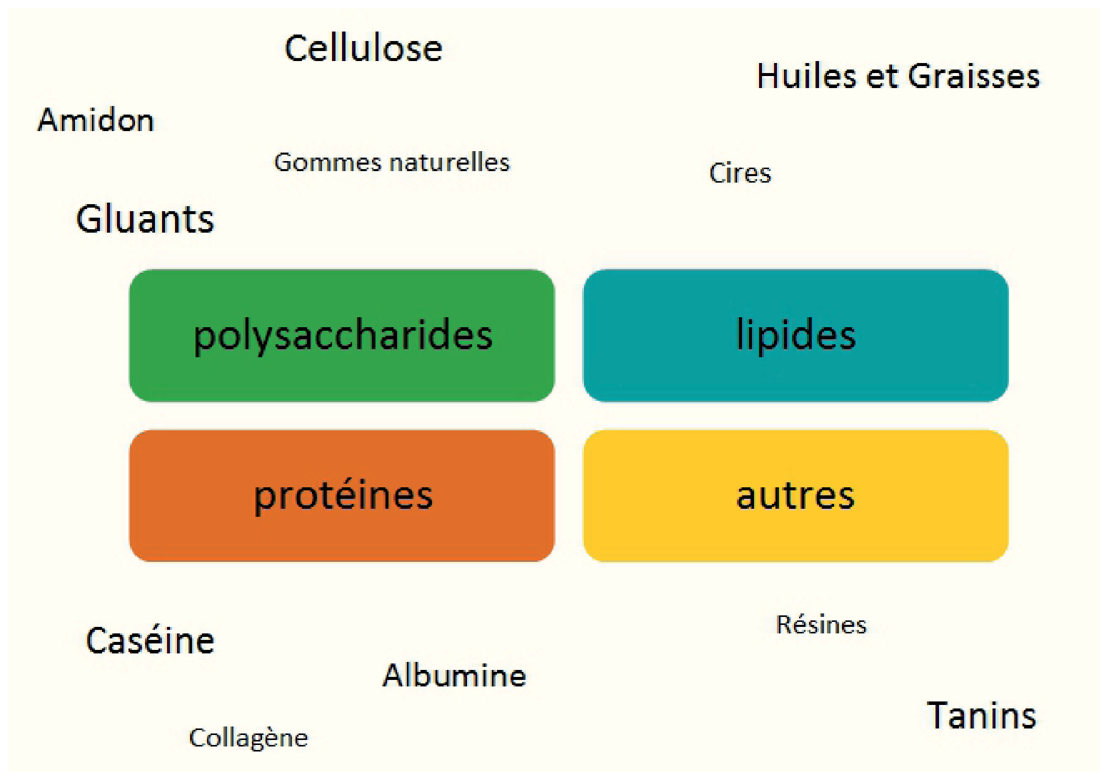


Figure 2 : Schéma illustrant la classification des biopolymères interagissant avec les argiles

Les polysaccharides

Les polysaccharides sont de longues chaînes de sucres qui peuvent avoir un rôle de structure (cellulose et chitine) ou de stockage de l'énergie (amidon). Cette catégorie regroupe toutes les recettes à base de fibres végétales, de bouse de vache ou crottin de cheval, de jus végétaux divers (cactus, agave, racines et feuilles gluantes, algues, etc.), de farine de céréales et de tubercules, et les gommes naturelles. La plupart des stabilisants utilisés traditionnellement font partie de la famille des polysaccharides.

Ces macromolécules sont organisées de manière très structurée et hiérarchisée et il arrive souvent qu'elles ne soient pas directement disponibles pour consolider la terre. Une étape de préparation de ces stabilisants est nécessaire pour libérer, par exemple, les fibres élémentaires de cellulose de la paroi cellulaire ou encore l'amylose et l'amylopectine des grains d'amidons, pour que ces longues chaînes puissent se fixer aux plaquettes d'argiles.

Ainsi, la plupart des recettes à base de cellulose comprennent une étape de macération durant laquelle un processus de fermentation se développe, dégradant les fibres macroscopiques et déstructurant la matière organique. De la même façon, les recettes à base de farines ou de fécule indiquent une étape de chauffage permettant la gélatinisation complète de l'amidon (gonflement jusqu'à l'éclatement des grains).

Le groupe des jus végétaux gélatineux, ou « gluants », qui est composé de toute sorte de feuilles particulières, racines, tiges (bananier et vigne sauvage), et pulpe (cactus, aloe vera, agave) voire de plantes entières (algues) nécessite une étape de préparation plus succincte. En effet, ces végétaux particuliers lorsqu'ils sont mis au contact de l'eau forment instantanément un gel capable de coller les argiles (figures 3,4) [3].



Figures 3 et 4 : Au Ghana des branches sont écrasées puis trempées dans l'eau formant un gel. Cette eau gluante est ensuite utilisée avec de la bouse de vache diluée comme eau de gâchage d'un enduit © Sébastien Moriset/CRAterre-ENSAG.

Les lipides

Les lipides regroupent tous les corps gras tels que les huiles et les graisses, qu'elles soient végétales ou animale, ainsi que les cires. Ces molécules sont hydrophobes et permettent de rendre les enduits en terre plus résistants à l'eau de pluie. Le beurre de karité ou plutôt les résidus et l'eau issus de son processus de fabrication sont utilisés pour stabiliser les enduits des parties des constructions en terre les plus exposées à la pluie (figures 5, 6)



Figures 5 et 6 : Beurre de karité fondu. Application d'un enduit à partir de terre rouge et de beurre de karité fondu à Ségou au Mali © Laetitia Fontaine & Romain Anger/CRAterre-ENSAG.

L'huile de lin est souvent utilisée dans la masse et en imprégnation des sols en terre crue. Ces recettes permettent de rendre les sols en terre plus résistants à l'eau et notamment de les laver facilement sans les altérer. Cependant, ce type de stabilisant réduit probablement la perméabilité à la vapeur d'eau, diminuant le caractère respirant de ces sols et enduits.

Les protéines

Ces sont des molécules particulières qui sont dites amphiphiles : elles présentent une partie hydrophile et une partie hydrophobe. La caséine du lait, l'albumine du blanc d'œuf et du sang ainsi que le collagène contenu dans les colles de peau ou d'os sont les principales protéines recensées dans ce cahier de recettes traditionnelles. La caséine joue un véritable rôle de colle des argiles. La molécule d'albumine qui représente environ 5% du blanc d'œuf, est directement disponible pour interagir avec les argiles, sans préparation initiale [4]. C'est une colle très puissante des argiles qui rend la terre hydrophobe. En effet, les parties hydrophiles de cette molécule s'adsorbent sur les plaquettes d'argile tandis que les parties hydrophobes restent à l'extérieur de la matière et donc au contact de l'air, formant une sorte de pellicule de surface qui repousse l'eau. On peut voir que sur un enduit de terre rouge où l'eau de gâchage a été remplacée par du blanc d'œuf, des gouttes d'eau forment de petites perles et ne sont pas absorbées par la terre (figure 7).



Figure 7 : Gouttes d'eau sur un enduit de terre rouge au blanc d'œuf © Aurélie Vissac/CRAterre-ENSAG

Autres molécules complexes

Cette catégorie regroupe les tanins et les résines, molécules complexes inclassables parmi les trois premières catégories.

Les tanins, molécules très répandues dans le règne végétal que l'on trouve en quantité importante par exemple dans l'écorce du chêne ou de l'acacia, dans les feuilles de thé ou la peau des raisins, sont utilisés comme stabilisants. Ils ont la particularité de disperser les plaquettes d'argile. La recette la plus répandue est pratiquée dans le Nord-Ghana et au Burkina Faso [5]. Une décoction de cosses de néré (figure 8) est préparée en faisant bouillir ces gousses, libérant ainsi les tanins qu'elles contiennent. Appliqué en badigeon sur les peintures colorées qui ornent les maisons, ce liquide brun rend la surface brillante et plus dure (figure 9). Ces peintures, ainsi protégées, résistent mieux à l'eau de pluie.



Figure 8 : Cosses de néré © Gisèle Taxil/CRAterre-ENSAG



Figure 9 : Application du badigeon de cosses de néré © Gisèle Taxil/CRAterre-ENSAG

Conclusion

Cet inventaire non exhaustif de recettes traditionnelles de stabilisation organique révèle l'emploi d'adjuvants multiples et variés qui forment avec les argiles, à une échelle invisible à nos yeux, de véritables matériaux composites capables de consolider la terre.
Ces pratiques, pour la plupart issues de siècles d'expérimentation, propres à une terre, un lieu, un climat, une culture, un système constructif, etc., ne sauraient être adaptées dans un autre contexte sans une importante phase exploratoire et d'expérimentation.

Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'origine du rôle de ces « colles » des argiles, la prochaine étape du projet vise l'étude des interactions physico-chimiques entre les argiles et les biopolymères cités dans ce cahier de recettes.
De premiers essais simples de laboratoire et de terrain, réalisés au LRMH, sont prometteurs, comme celui des mesures de capillarité de surface par la méthode d'absorption d'eau à l'éponge. Cependant, d'autres essais se sont révélés difficile à mettre en œuvre et à adapter au matériau terre, en particulier les essais d'arrachement des enduits. Les expérimentations sont toujours en cours et participeront à l'établissement du protocole final d'évaluation des surfaces en terre stabilisée.

Bibliographie

[1] Fontaine, L. & Anger, R., 2009, *Bâtir en terre. Du grain de sable à l'architecture*. Ed. Belin, 224 p.
[2] Houben, H. & Guillaud, H., 1995, *Traité de construction en terre*. Ed. Parenthèses, 355 p.
[3] Joffroy, T. & Moriset, S., 2009, *Projets situés. 10 ans d'expérience sur le terrain*. CRAterre éditions, 160 p.
[4] Collectif Leonardo, 2006, Les Enduits de Terre. *Projet Leonardo da Vinci, Catalogue*. Ed. CRAterre-ENSAG, 52 p.
[5] Bourgès, A., Joffroy, T. & Taxil, G., 2002, Les surfaces décorées de la cathédrale de Navrongo "Our Lady of seven sorrows" au nord du Ghana, *Coré* 12, pp. 43-50.

ANNEXE 8

Protection et conservation du patrimoine architectural en terre par des stabilisants naturels, d'origine animale ou végétale
Interactions argiles/biopolymères
Projet PaTerre+

Aurélie VISSAC[1], Estel COLAS[2], Laetitia FONTAINE[1], Ann BOURGES[2],
Thierry JOFFROY[1], David GANDREAU[1], **Romain ANGER[1]**

1 Laboratoire CRAterre - ENSAG, 60 avenue de Constantine, BP 2636, 38036 Grenoble cedex 2, romain.anger@grenoble.archi.fr
2 Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne

Mots clés
Construction en terre, enduits de protection, recettes traditionnelles, stabilisation organique, biopolymères

Sur tous les continents, un patrimoine architectural riche et varié témoigne de l'utilisation de la terre crue comme matériau de construction depuis plus de onze millénaires. Actuellement, une centaine des biens inscrits sur la liste du patrimoine mondial sont des constructions en terre. Les sites tels que Djenné au Mali ou Aït Ben Haddou au Maroc, sont parmi les plus emblématiques de la liste. En Europe, la majorité du patrimoine bâti en terre est encore habité comme de nombreux centres villes historiques, tel Strasbourg, Darmstadt et Lyon, mais aussi en milieu rural comme le Dauphiné en France ou le Devon au Royaume Uni. La préservation de ces sites est donc une préoccupation contemporaine.
La terre crue, matériau local par excellence, a prouvé sa durabilité dans le temps, à l'exemple d'une partie de la muraille de Chine construite en terre il y a plusieurs siècles. Pourtant, elle est particulièrement vulnérable aux phénomènes d'érosion. Traditionnellement, un entretien régulier des constructions était suffisant. Aujourd'hui, la plupart des sites sont d'autant plus exposés aux intempéries à cause des changements climatiques créant de nouvelles conditions naturelles pour lesquelles ces architectures n'étaient pas forcément conçues. La préservation de ces sites se traduit généralement par le recouvrement d'enduits en terre.
Des adjuvants organiques, d'origine animale ou végétale, sont parfois ajoutés au matériau terre pour améliorer ses propriétés et la durabilité du bâti en terre. Par exemple, les femmes Kasséna (Nord Ghana et Burkina Faso) utilisent une décoction de cosses de néré. Ecrites ou orales, les sources d'information sont très diverses. Les compositions et les propriétés exactes des matériaux finis sont souvent mal connues.
Résultats de siècles d'expérimentations dans un environnement précis, ces recettes traditionnelles ne sont pas transposables d'un endroit à l'autre sans une nouvelle étape de recherche et tests de terrain. Or, les essais classiques appliqués aux matériaux de construction sont souvent mal adaptés à la terre crue, rendant difficile l'évaluation des propriétés du matériau terre.
Le projet PaTerre+ a pour objectif de créer puis diffuser des outils permettant de composer, de réaliser et de tester des enduits de protection à base de terre, compatibles avec leur support et résistants aux intempéries.
La première partie du projet consiste à compléter l'inventaire des pratiques traditionnelles et à les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches scientifiques menées sur les interactions argiles/biopolymères. Ce travail de bibliographie se base sur le fond documentaire du laboratoire CRAterre, ainsi que sur les pratiques observées sur le terrain par des experts du CRAterre et des membres de la chaire UNESCO « Architectures de terre, cultures constructives et développement durable ».

1. Bourgès, A., Joffroy, T. & Taxil, G., 2002, Les surfaces décorées de la cathédrale de Navrongo "Our Lady of seven sorrows" au nord du Ghana, *Coré* 12, pp. 43-50.
2. Collectif Leonardo, 2006, Les Enduits de Terre. *Projet Leonardo da Vinci, Catalogue*. Ed. CRATerre-ENSAG, 52 p.
3. Fontaine, L. & Anger, R., 2009, *Bâtir en terre. Du grain de sable à l'architecture*. Ed. Belin, 224 p.
4. Houben, H. & Guillaud, H., 1995, *Traité de construction en terre*. Ed. Parenthèses, 355 p.
5. Joffroy, T. & Moriset, S., 2009, *Projets situés. 10 ans d'expérience sur le terrain*. CRAterre éditions, 160 p.

ANNEXE 9

Similarities and differences in evaluation methods for stone or earthen surfaces

Ann Bourgès, Estel Colas [1]

Aurélie Vissac, Laetitia Fontaine, Romain Anger, David Gandreau, Thierry Joffroy [2]

[1] « ann.bourges@culture.gouv.fr » Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne

[2] Laboratoire CRAterre - ENSAG, 60 avenue de Constantine, BP 2636, 38036 Grenoble cedex 2,

To prevent or repair from natural and anthropogenic weathering, protective layers can be applied to improve hardness of stones and earthen surfaces, to increase their internal cohesion or to prevent them from important water penetration. Since many years, the field of stone conservation has developed and improved treatments to consolidate internal cohesion of porous media or to innovate in new water repellent product. The field of historical monuments has been surrounded by chemical products and is still nowadays an area of innovation for chemical firms. Thus, architects and conservators in charge of historical monuments have urgently required some tools to evaluate the effect of those applications on each considered porous substrates. Terms of efficiency of products, compatibility with old surface, durability have emerged and with those the corresponding methods of evaluation and requirements. Earthen surfaces are often considered as hardly measurable and references and guidelines to evaluate treatments rarely exist. In the frame of a national research project financed by the French ministery of culture, earthen surfaces have been stabilized with two biopolymers, linen oil and flour glue. A panel of lab and field methods has been applied to evaluate their efficiency as a protective layer, compatibility with un-treated material, and durability faced to natural weathering. From high-technology methods as surface roughness measurements to the easiest field tests of contact sponge and tape test, we will show that the two stabilized earthen surfaces can be distinguished and their main properties can be underlined. Stone and earthen surfaces can be studied following equivalent protocol and many of the stones methods can be transposed or slightly modified to evaluate earthen surfaces.

Key words: evaluation, methods, stone, earthen surfaces

ANNEXE 10

Recettes Traditionnelles de Stabilisation

Atelier Grains d'Isère 2013



Photos d'Anaïs Chesneau et Aurélie Vissac/amàco

Aurélie Vissac - Cecilia Doveri - Mariette Moevus

Remerciements

Un grand et chaleureux merci à Cecilia qui est la clé de voûte de cet atelier. Ses connaissances et son envie d'expérimenter nous ont été plus que précieuses.

Merci à Patrice, Laetitia et Romain qui ont rendu possible la réalisation de cet atelier dans le cadre du festival Grains d'Isère 2013 et du Workshop amàco.

Merci à Sylvie pour sa gentillesse, pour tout ce qu'elle nous a appris et pour nous avoir soutenues et aidées dans la réalisation de cet atelier jusqu'à la toute fin du festival. Merci à Shinsaku et Kenji pour leur aide et leur participation à l'atelier.

Merci à Wilfredo pour ses nombreux conseils tout au long de l'atelier et pour avoir partagé quelques uns de ses secrets ! Et encore merci pour le plus beau de tous les petits cadres.

Merci à Maurice qui a bien voulu nous aider à découper tout le bois nécessaire à la réalisation de la structure et des cadres.
Merci à Hyeon-Jeong, Dorian et Franco pour leur soutien et pour toutes les solutions techniques qu'ils ont su apporter.

Merci à Amélie, Anaïs, Mariana, Nicolas et Valérie et merci à tous ceux qui sont passés sur l'atelier pour nourrir cette expérience.



Photo de Gian Franco Noriega/amàco

Introduction

Les architectures de terre crue, qui abritent les hommes depuis des millénaires, sont des patrimoines particulièrement vulnérables aux phénomènes d'érosion. Cette vulnérabilité est d'autant plus forte avec les changements climatiques qui confrontent ces patrimoines à des conditions naturelles pour lesquelles ils n'étaient pas construits à l'origine. La conservation de façon authentique des architectures de terre pose toujours la question de la durabilité des matériaux, solutionnée bien souvent par un entretien régulier. Il existe, à travers le monde, une diversité incroyable de recettes traditionnelles où l'on associe la terre à des stabilisants d'origine animale ou végétale pour réaliser, par exemple, des enduits de protection.

C'est cette grande diversité d'ingrédients mariée avec les nombreuses possibilités de textures et de couleurs qu'offre la terre, qui est à l'origine de cet atelier. Lieu d'expérimentation, d'exposition mais aussi de partage de connaissances, il était conçu aussi pour faire le lien entre le monde de l'artisanat et celui de la recherche.

L'objectif est une recherche à la fois scientifique, technique et esthétique : expérimenter des stabilisants et différentes terres, apprendre des artisans et professionnels, marier les couleurs, jouer avec les textures et transmettre à notre tour.




L R M H
Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques


CRAterre
ENSAG


Unité de Recherche
Architecture
Environnement
& Cultures Constructives


école nationale
supérieure
d'
architecture
de
grenoble

PaTerre +

Interactions argiles/biopolymères : Patrimoine architectural en terre et stabilisants naturels d'origine animale et végétale

Le projet de recherche PaTerre+ fait partie du Programme de Recherche National sur la Connaissance et la Conservation des matériaux du patrimoine culturel (PNRCC).

Deux laboratoires sont partenaires pour une durée de deux ans :
- le laboratoire CRAterre-ENSAG, de l'unité de recherche AE&CC,
- le Laboratoire de Recherche des Mouments Historiques, LRMH.

Le projet, actuellement en cours, permettra de réaliser un inventaire des pratiques traditionnelles et de les classifier en s'appuyant sur les récentes recherches scientifiques menées sur les interactions argiles/biopolymères.

Sur cette base, des matériaux seront produits pour permettre l'évaluation des procédures d'essais, les sélectionner ou les adapter aux niveaux de performances obtenus. Le projet débouchera sur la mise à disposition d'un catalogue de solutions et sur la description d'un protocole d'essais pouvant être utilisé par les professionnels pour sélectionner les solutions techniques qui leur paraissent les plus adaptées, les tester afin de vérifier leurs performances et/ou affiner leur composition avant leur utilisation à grande échelle.
Il fera l'objet d'articles et de communications dans des revues, conférences et colloques spécialisés.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n°1

Finition «déperlante»


Cecilia Doveri


Appliqué à la truelle


Eponge humide pour faire apparaître la texture des grains


Lissé d'abord à la truelle


Lissage à l'eau


Séchage rapide entraîne des fissures


Enduit appliqué directement après la préparation


95 % minimum de terre rouge

Blanc d'oeuf

Terre Rouge de Royans
tamisée à 1 mm

Tamiser la terre à 1 ou 2 mm suivant l'épaisseur de l'enduit recherchée.

Diluer un blanc d'oeuf dans 0,5 L à 6 L d'eau suivant l'effet recherché.

Utiliser ce mélange comme eau de gâchage.

Cet enduit est particulièrement résistant à l'abrasion, très dur au toucher.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n° 2

Sable Noir Isère et paille


Aurélie Vissac Cecilia Doveri


Appliqué à la truelle


Brosser à l'éponge humide imbibé de colle de farine


Badigeon final de colle de farine


Sèche rapidement, sans fissurer


Appliquer directement après la préparation du mélange


66 % de sable noir

Colle de farine

Sable noir de l'Isère

Recette :

Préparer la colle de farine :
Diluer quatre cuillères à soupe de farine de blé dans une tasse d'eau. Pendant ce temps mettre 0,5 L d'eau à bouillir. Arrivée à ébullition, verser la farine diluée dans l'eau bouillante.
Bien mélanger et laisser à feu doux encore quelques minutes, sans cesser de remuer jusqu'à ce que le mélange épaississe. Enlever les grumeaux. La colle obtenue est ensuite utilisée diluée entre 2 (1 volume de colle pour 2 volumes d'eau froide) et 5 fois dans l'eau froide.

Mélanger 5 volumes de sable noir avec 2 volumes de paille tamisée à 1cm et 0,5 volume de colle de farine diluée 2 fois.

La colle de farine rend l'enduit moins friable, il farine moins.


Photo d'Anaïs Chesneau/amaco

famille de molécule
polysaccharide

n° 3

Ocre Roussillon fibré

 Amélie Le Paih

 Appliqué à la main sans outils

Colle de farine

Ocre jaune du Roussillon

Recette :

Mélanger à sec 3 volumes d'ocre jaune du Roussilon avec 1 volume de sable moyen tamisé à 2 mm et 1 volume de paille.

Mélanger une cuillère à café de colle de farine à l'eau de gâchage.

Appliquer à la main en imprimant la trace de ses doigts.

Cet enduit est très dur et ne farine pas.

 Séchage irrégulier et un peu long si enduit épais

 Appliqué directement après la préparation

 60 % d'ocre jaune


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n° 4

Terre rouge

 Cecilia Doveri

 Appliqué à la truelle

 Eponge humide passée avant sèchage complet de l'enduit

 Un badigeon de colle de farine est appliqué après séchage

 L'éponge permet de fermer les petites fissures

 Appliqué directement, badigeonné le lendemain

 95 % de terre rouge

Colle de farine

Terre rouge de Royans

Recette :

Tamiser la terre à 1 mm.

Mélanger une cuillère à café de colle de farine à l'eau de gâchage.

Mélanger avec la terre tamisée et appliquer.

Lorsque l'enduit a commencé de sécher passer l'éponge humide en dessinant des petits cercles.

Le lendemain passer un badigeon de colle de farine diluée au pinceau.

L'enduit ne farine pas, mais il reste moins dur que celui de la recette n°1 (même terre mais avec du blanc d'oeuf).


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule

protéine

n° 5

Argile gonflante

 Cecilia Doveri

 Appliqué à la truelle

 Eponge très humide passée régulièrement lors du séchage

 Badigeon de blanc d’oeuf

 Séchage assez long

 La préparation du mélange est assez longue.

 12 % d’argile gonflante

Blanc d’oeuf

Argile verte

Recette :

Mélanger à sec 1 volume d’argile verte gonflante avec 2 volumes de gros graviers blancs et 5 volumes de sable à béton.

Ajouter un peu d’eau de gâchage et mélanger. Attendre quelques de minutes et rajouter de l’eau peu à peu jusqu’à obtenir une consistance agréable à travailler et un mélange homogène.

Ce mélange a une forte tendance à fissurer, il faut venir le resserer régulièrement à la truelle ou à l’éponge très humide.

Badigeon de blanc d’oeuf dilué dans 3 fois son volume d’eau.

Cet enduit ne farine pas.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n° 6

Terre et papier coloré

 Cecilia Doveri

 Appliqué à la truelle

 Lissé plusieurs fois

 Séchage très lent, la papier absorbe beaucoup d'eau

 Préparation du papier au moins 24h avant.

 33 % de terre blanche

Papier trempé

Terre blanche

Recette :

Découper le papier en petits morceaux et le tremper dans l'eau pendant au moins 24h.

Tamiser la terre à 1 mm.

Emietter le papier et en mélanger 2 volumes à un volume de terre. Ajouter comme eau de gâchage l'eau dans laquelle a trempé le papier.

Bien malaxer. Appliquer et lisser.

Cet enduit est particulièrement doux au toucher, il ne farine pas.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n° 7

Terre et eau de papier


Cecilia Doveri


Appliqué à la truelle


L'éponge humide est passée plusieurs fois


L'éponge permet de resserer quelques petites fissures


Le papier doit tremper au moins 24h


99,9 % ! de terre à pisé

Papier

Terre à pisé

Recette :

Récupérer l'eau de trempage du papier après au moins 24h d'immersion.

Mélanger à sec, 1 volume de terre à pisé tamisée à 2 mm avec 1 volume de sable tamisé à 2 mm.

Utiliser cette eau de trempage comme eau de gâchage.

Les fibres très fines de papier servent de petites armatures à l'enduit. Il durcit un peu et ne farine pas.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n° 8

Caramel clair


Aurélie Vissac


Appliqué à la truelle


Lissé très rapidement juste après application


Des petites fissures apparaissent au séchage


Sans préparation préalable


98 % de mélange FAC

Caséine

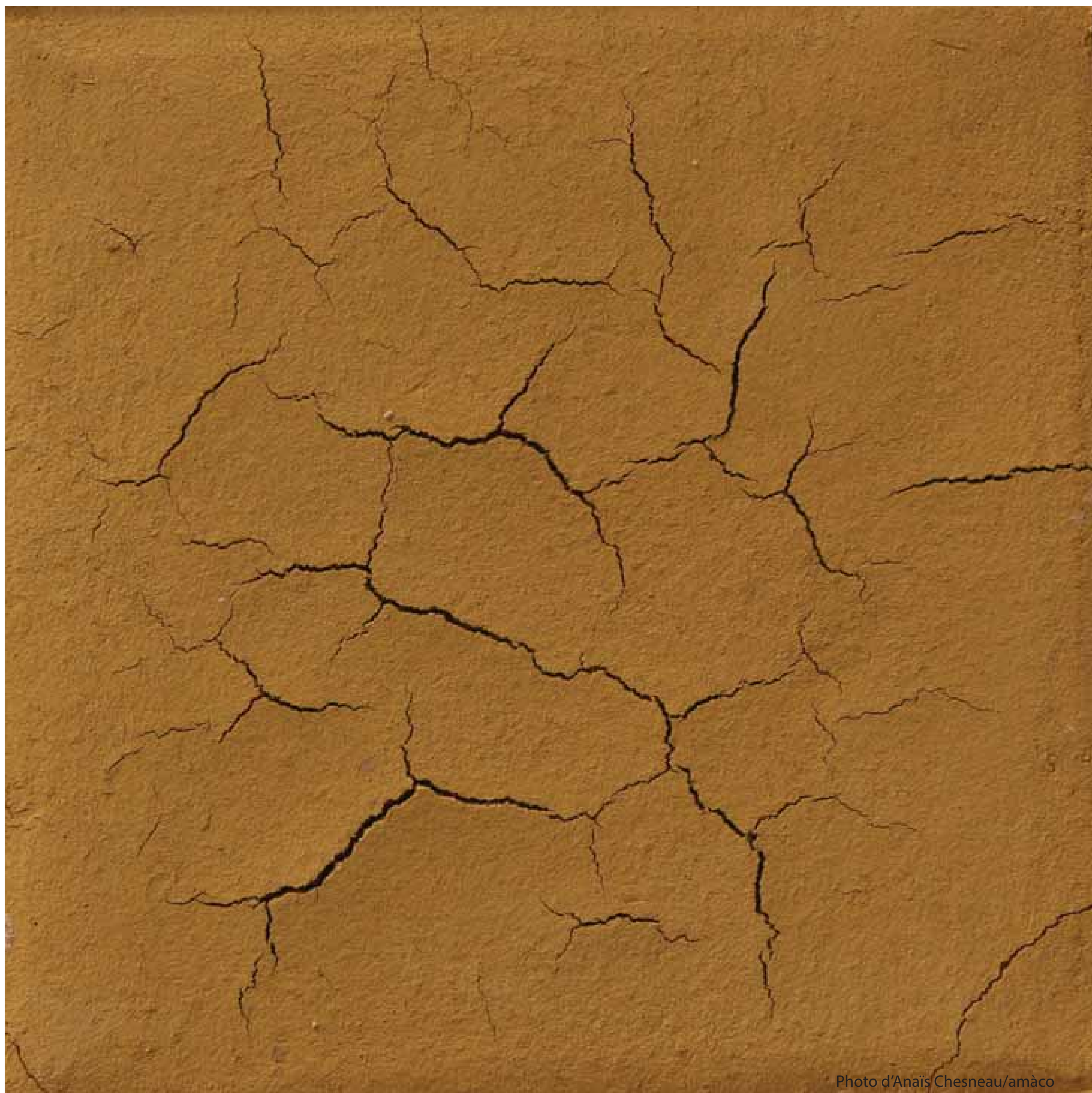
FAC - terre caramel

Recette :

Ajouter une demie cuillère à café de caséinate de sodium en poudre à trois verres de mélange prêt à l'emploi de terre caramel sable fin et paille.

Mélanger à sec puis ajouter de l'eau peu à peu pour atteindre la consistance recherchée.

Cet enduit a fissuré contre toute attente ; il reste assez friable. L'emploi de caséinate de sodium en poudre n'est pas recommandé de cette façon. D'autre recettes à base de caséine sont bien plus efficaces.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n° 9

Terre craquelée


Aurélie Vissac


Appliqué à la truelle


Lissé à la truelle immédiatement après l'application.


Séchage rapide pour favoriser l'apparition de fissures


90 % de terre à pisé

Caséine

Terre à pisé

Recette :

Tamiser la terre à pisé à 2 mm ainsi que du sable à béton.

Mélanger un volume de terre avec un volume de sable et ajouter une très petite quantité d'oxyde de fer jaune et une demie cuillère à café de caséinate de sodium.

L'apparition de fissures est recherchée par un dosage faible en grains et une mise en oeuvre très liquide. Cependant, l'ajout de caséinate de sodium n'a pas rendu l'enduit moins fragile et poussiéreux comme on l'espérait. Il vaut mieux tester d'autres recettes à base de caséine.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°10

Ocre rouge et paille

 Aurélie Vissac

 Appliqué à la truelle

 Lissé en cours de séchage

 Ce mélange très fibré sèche lentement

 Le gel de méthylcellulose se prépare au moins la veille

 48 % d'ocre rouge

Méthycellulose

Ocre rouge du Roussillon

Recette :

Préparer le gel de méthylcellulose :
mélanger 10 g de méthylcellulose en poudre dans 1 L d'eau froide. Agiter très fortement jusqu'à obtention d'une mousse sans grumeau. Laisser reposer une nuit.

Tamiser de la paille pour obtenir des fibres très fines et de quelques millimètre de long. Mélanger à sec un volume de terre avec un volume de cette paille.

Ajouter l'eau et deux cuillères à café de gel de méthycellulose.

La texture de ce mélange est très paticulière due à cette terre peu argileuse et un grand nombre de fibres. Le gel de méthylcellulose permet d'en assouplir la consistance du mortier et rend très agréable la mise en oeuvre.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°11

Ocre rouge et empreintes

 Aurélie Vissac

 Appliqué au doigt

 séchage assez lent qui permet de retravailler la texture

 25 % d'ocre et 10 % argile

Méthylcellulose

Ocre rouge du Roussillon

Recette :

Mélanger un volume du mélange de la recette n°10 (ocre rouge - paille - méthylcellulose) et un volume du mélange de la recette n°5 (argile verte gonflante - sable) en prenant soin d'enlever les graviers.

Appliquer au doigt en appuyant pour laisser ses empreintes.

La consistance du mortier est très agréable au toucher ce qui donne envie de l'appliquer à la main.
L'enduit sec farine un peu.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule

polysaccharide

n°12

Terre fissurée

 Aurélie Vissac

 Appliqué à la truelle

 Badigeon au blanc d'oeuf

 Ouverture des fissures en aspe-geant de l'eau lors du séchage

 75 % de terre à pisé

Gel d'agar-agar

Terre à pisé

Recette :

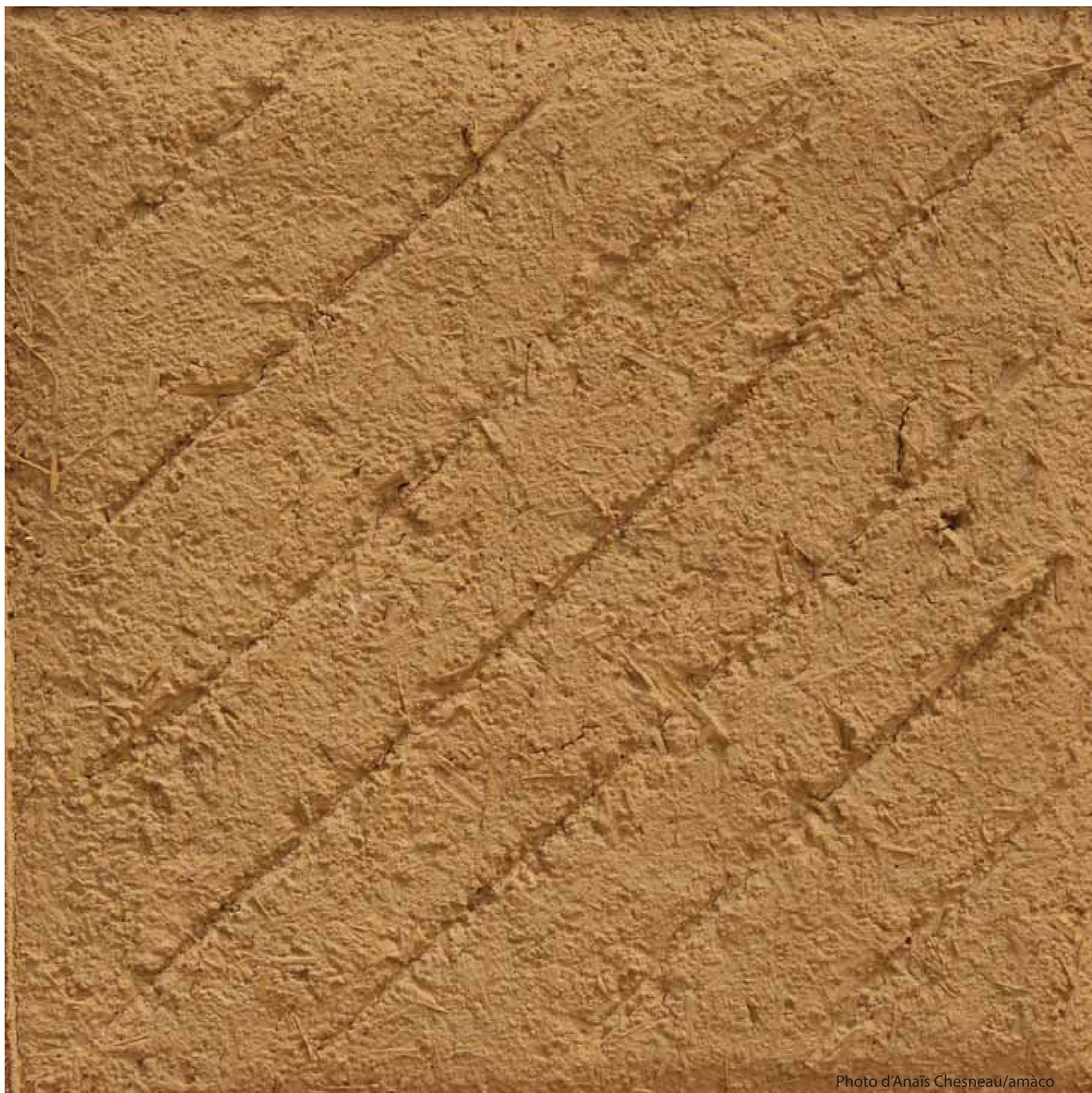
Préparation du gel d'agar-agar :
Dans 1 L d'eau diluer 5 g de poudre d'agar-agar. Porter le mélange à ébullition. Bien mélanger. Laisser refroidir. Le gel se forme.

Mélanger à sec, 3 volumes de terre à pisé tamisée à 2 mm avec 1 volume de sable tamisé à 2 mm.

Diluer dans l'eau de gâchage une cuillère à café bombée de gel d'agar-agar.

Une fois l'enduit fissuré sec, appliquer un badigeon de blanc d'oeuf dilué 4 fois dans de l'eau froide.

L'enduit reste dur et ne farine pas. Mais l'ouverture volontaire des fissures a fragilisé l'accroche de l'enduit sur son support.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n°13

Terre et blanc d'oeuf


Aurélie Vissac


Appliqué à la truelle


Rayures avec truelle


60 % de terre à pisé

Blanc d'oeuf

Terre à pisé

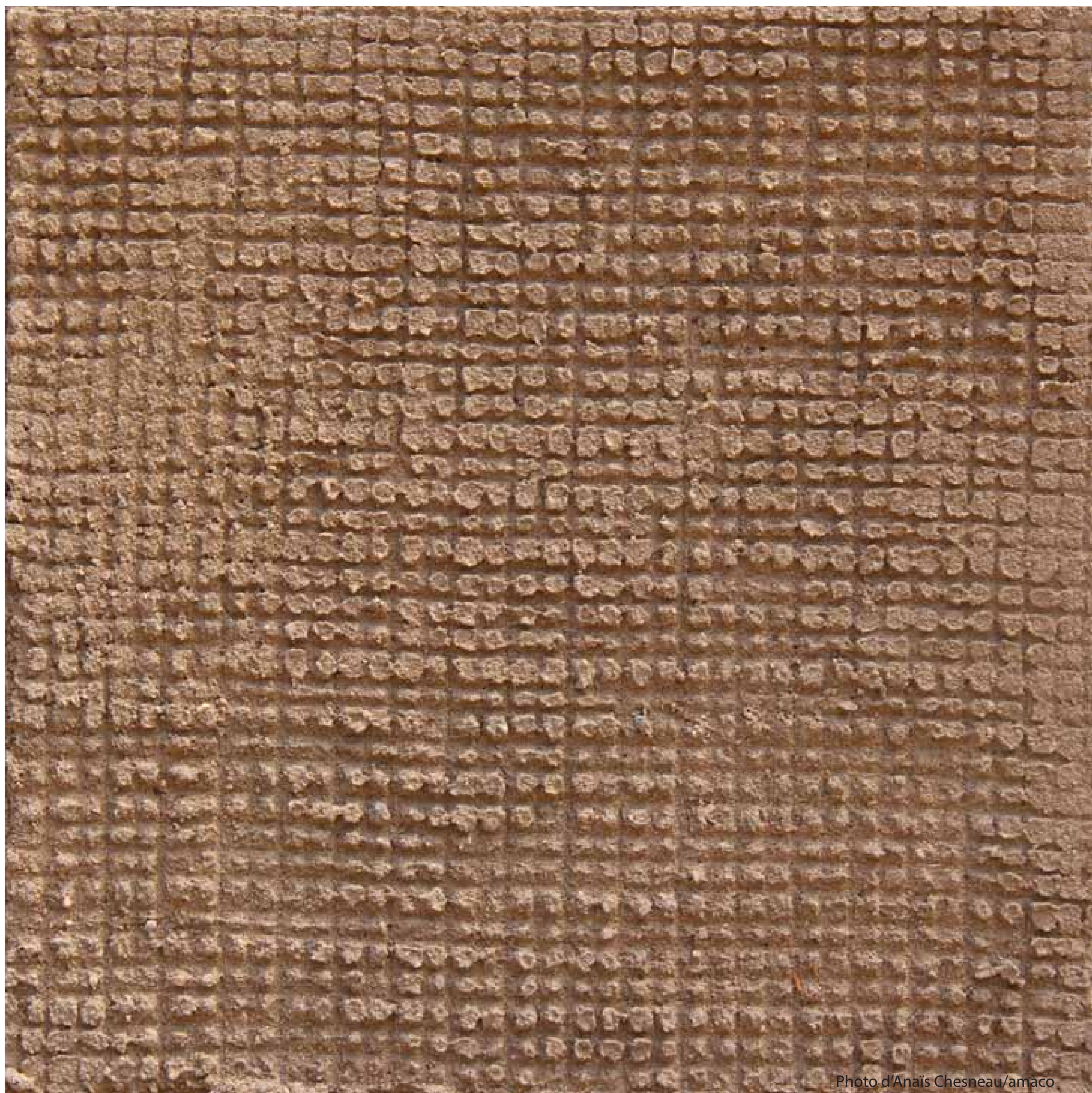
Recette :

Mélanger à sec, 3 volumes de terre à pisé tamisée à 2 mm avec 1 volume de sable tamisé à 2 mm et 1 volume de paille d'un centimètre de long.

A part, diluer un blanc d'oeuf dans 0,5 L d'eau.

Utiliser cette préparation comme eau de gâchage. Compléter avec de l'eau claire pour obtenir la consistance adéquate.

Cet enduit semble très résistant à l'abrasion. Les petits brins de pailles apparents emprissonnés dans l'enduit résistent bien à l'arrachement.


Photo d'Anaïs Chesneau/amaco

famille de molécule

protéine

n°14

Terre «chocolat»


Cecilia Doveri et Aurélie Vissac


Appliqué à la truelle de façon à obtenir une surface très plane


Enduit lissé rapidement à la truelle


Badigeon de blanc d'oeuf pour fixer la texture


Toile de jutte marouflée pour imprimer la texture quadrillée


La texture s'imprime en cours de séchage de l'enduit


Le badigeon est appliqué le lendemain minimum


15 % argile

Blanc d'oeuf

Argile de potier marron foncé

Recette :

Broyer 2 volumes d'argile de potier marron foncé et la mélanger avec 9 volumes de sable à béton tamisé à   2 mm.

Ajouter l'eau de gâchage et appliquer l'enduit.

Attendre que l'enduit commence son séchage pour appliquer la trame, lisser et retirer immédiatement.

Préparer le badigeon de blanc d'oeuf en le diluant dans 3 fois son volume d'eau.

Un fois l'enduit sec, un badigeon de blanc d'oeuf est appliqué.

Cet enduit devient très dur grâce au blanc d'oeuf et ne farine pas.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°15

Terre caramel et gomme


Aurélie Vissac


Appliqué à la truelle, le mélange est très souple


Préparer la gomme au minimum quelques avant le mortier.


50 % de FAC

Gomme arabique

FAC prêt à l'emploi

Recette :

Préparer la gomme arabique qui représente 3 % du volume total de mortier. La diluer dans 4 fois son volume d'eau froide. Mélanger régulièrement jusqu'à dissolution complète.

Ajouter au mélange prêt à l'emploi de la terre caramel (FAC - sable - paille) et compléter avec l'eau de gâchage.

La gomme arabique, en plus de remplir le rôle de colle, apporte une réelle souplesse au mortier à enduire. La couleur de l'enduit s'éclaircit moins en séchant. Le résultat dépasse les attentes !

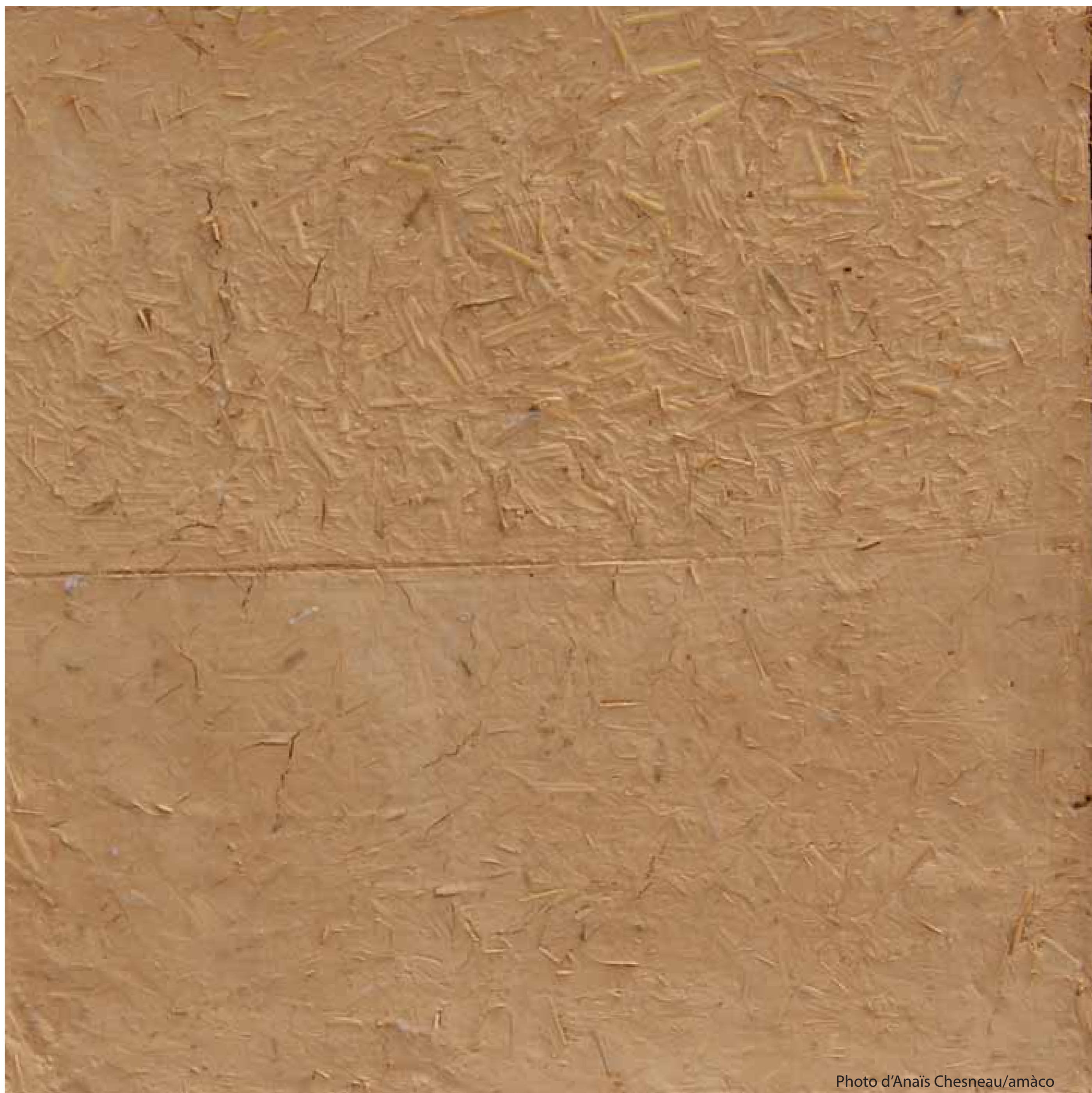


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°16

FAC et paille

 Mariana Gomez

 Appliqué à la truelle

 L'éponge est passée sur un moitié en cours de séchage ap. lissage

 La surface encore humide est lissée

 La colle de farine se garde 3 jours au frigo

 62 % de FAC

Farine de Manioc

Fines Argilo - Calcaires

Recette :

Préparation de la colle de manioc :
diluer un volume de tapioca dans deux volumes d'eau. Pendant ce temps, mettre 5 volumes d'eau à bouillir. Mélanger les deux préparations. Laisser refroidir.

Mélanger à sec 4 volumes de FAC et 2 de paille (brins de 1 cm). Ajouter 0,5 volume de colle de manioc. Mélanger et compléter avec de l'eau jusqu'à obtenir la bonne consistance.

L'enduit sec ne farine que très peu et reste assez dur. La colle de tapioca, au même titre que la fécule de pomme de terre, semble être une colle plus forte que la colle de farine.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°17

FAC et paille


Mariana Gomez


Appliqué à la truelle


Texture imprimée sur l'enduit frais avec le bout d'une truelle


la colle de farine se conserve trois jours au frais


36 % de FAC

Farine de Manioc

Fines Argilo - Calcaires

Recette :

Préparation de la colle de manioc :
diluer un volume de tapioca dans deux volumes d'eau. Pendant ce temps, mettre 5 volumes d'eau à bouillir. Mélanger les deux préparations. Laisser refroidir.

Mélanger à sec 2 volumes de FAC et 2 volumes de sable moyen avec 1 volume de paille (brins de 1 cm). Ajouter 0,5 volume de colle de manioc. Mélanger et compléter avec de l'eau jusqu'à obtenir la bonne consistance.

Même résultat que la recette précédente.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n°19

Ocre rouge et fibres

 Anaïs Chesneau

 Appliqué à la truelle

 Lissé en cours de séchage, plusieurs fois

 Sèche assez lentement, de l'eau ressort en surface

 Préparer la colle de faisselle au moins 30 min avant

 77 % d'ocre rouge

Colle de faisselle

Ocre Rouge du Roussillon

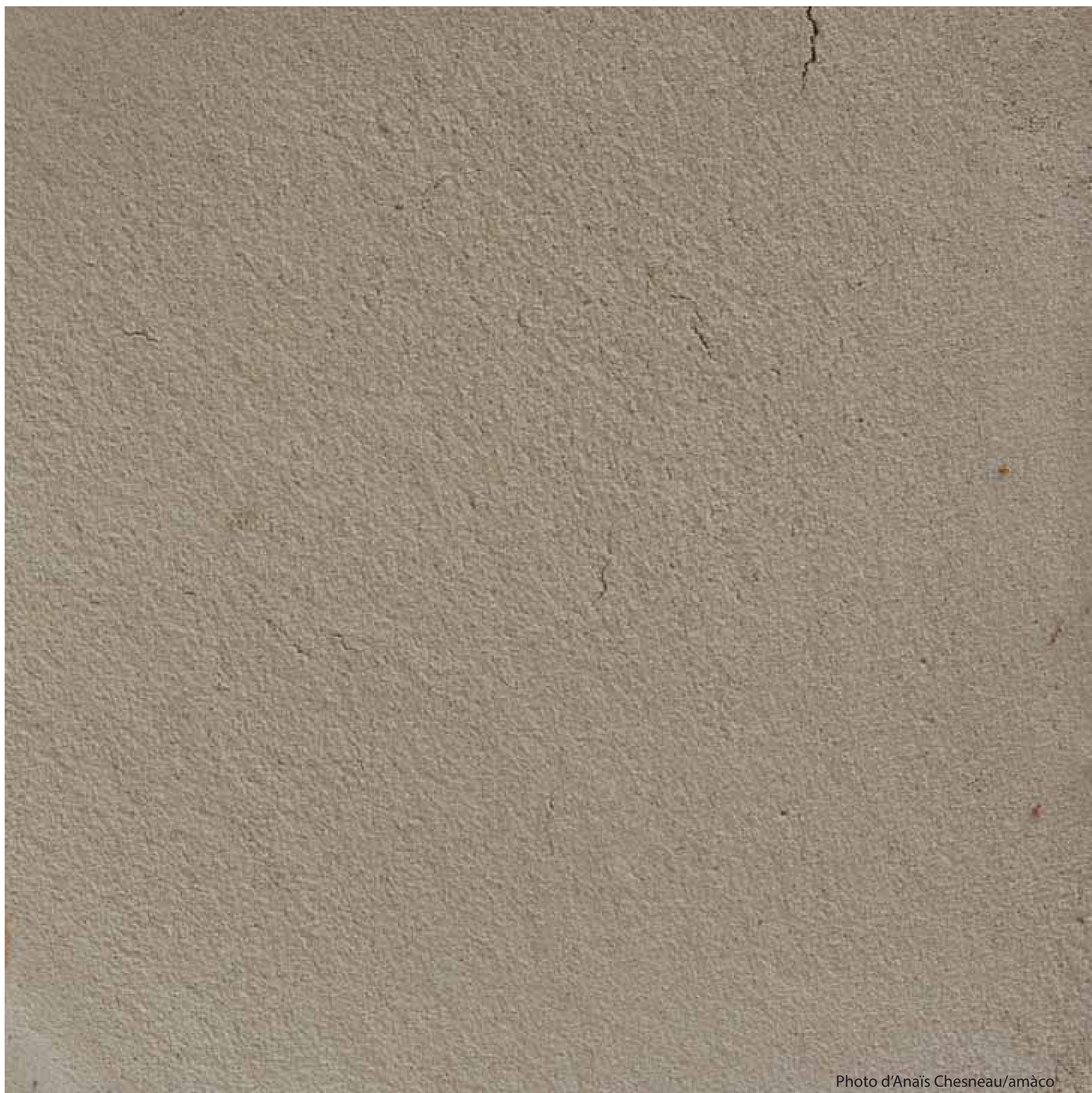
Recette :

Préparation de la colle de faisselle :
Mélanger 100g de faisselle de faible teneur en matières grasses avec 10g de levure chimique pour pâtisserie.
Laisser reposer 30 minutes. Cette colle doit s'utiliser dans la journée.

Mélanger 2 volumes d'ocre rouge du roussillon avec 0,5 volume de paille.

Ajouter un peu d'eau de gâchage, puis 1/10 de volume de colle. Mélanger, puis compléter avec de l'eau pour obtenir la consistance adéquate.

Cet enduit farine : il manque probablement des fibres plus fines. La colle de faisselle est moins forte que celle de tapioca (amidon de manioc quasiment pur).


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°20

Argile grise lissée


Valérie Oulia


Appliqué à la truelle


Lissé en cours de séchage


Lissé en cours de séchage pour resserer les petites fissures


Préparer la colle d'algue la veille


49 % d'argile grise

Gel d'algue

Argile grise (Château Lacoste)

Recette :

Préparation de la colle d'algue :
Utiliser 50 g d'algue sèche du type chondrus crispus dans 1,5 L d'eau. Porter à ébullition pendant minimum 1h30. Avant que le liquide ne refroidisse, filtrer avec un tamis le plus fin possible (0,08 mm). Passer le jus dans un linge en coton, presser. Récupérer le liquide et laisser refroidir. Un gel se forme.

Mélanger à sec 2 volumes d'argile grise avec 2 volumes de sable très fin. Ajouter un 1/10 de volume de gel d'algue, puis l'eau de gâchage.

La consistance de ce mortier change avec l'ajout de gel d'algue qui la rend très agréable à travailler.
Cet enduit, assez dur, ne farine que très peu.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
lipide

n°21

Digitation


Cecilia Doveri


Badigeon de cires liquides


L'imprégnation s'effectue sur l'enduit sec


La préparation de l'imprégnation prend 20 min

Cires

Recette :

Préparation de l'imprégnation :
peser 5 g de cire de carnauba et 5 g de cire d'abeille. Préparer dans un bol 0,5 L d'essence de térébenthine et verser les cires. Remuer jusqu'à ce que les cires se dissolvent.

Utiliser cette préparation en badigeon avec un pinceau une fois l'enduit sec.

Cette imprégnation, une fois sèche, change l'aspect et la sensation au toucher de l'enduit, la surface devient très douce.
Cet enduit est assez résistant à l'abrasion.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
lipide

n°24

Rose fibré


Marta et Cecilia Doveri


Appliqué à la truelle


Lissé rapidement en cours de séchage


Imprégnation à la cire de carnauba


Le badigeon s'applique après séchage complet


40 % de terre blanche

Cire de carnauba et cire d'abeille

Terre blanche

Recette :

Mélanger à sec 2,5 volumes de terre blanche avec 2 volumes de sable et 1,5 volume de paille, ainsi que 2 cuil. à café d'oxyde de fer rouge qui apporte cette couleur rose à la terre.

Un fois l'enduit lissé et sec, un badigeon de d'imprégnation de cire de carnauba et de cire d'abeille est appliqué au pinceau.

La préparation de l'imprégnation est décrite très précisément sur la recette n°21 (Digitation)

L'imprégnation rend l'enduit mat et plus clair. L'usage de l'essence de térébenthine n'est pas conseillé ; il vaut mieux choisir une préparation des cires au bain-marie avec de l'eau et un peu de savon noir.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
lipide

n°24b

Terre blanche huilée


Cecilia Doveri


Appliqué à la truelle


Badigeon à l’huile d’olive


Texturé gratté une fois sec


Pas de préparation particulière une fois le gel prêt


48 % de terre blanche

Huile d’olive

Terre blanche

Recette :

Mélanger à sec 1 volume de terre blanche avec 1 volume sable moyen tamisé à 2 mm. Ajouter l’eau de gâchage et 1 cuil. à soupe de gel de méthylcellulose pour assouplir la consistance et faciliter la mise en oeuvre.

Après séchage l’enduit est gratté avec un outil métallique et badigeonné avec de l’huile d’olive.

L’huile en séchant laisse apparaître des nuances de couleur et rend l’enduit plus résistant à l’eau. Son parfum reste encore un peu lorsque l’enduit est quasiment sec.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°25

Terre de Brézins

 Kalliopi et Cecilia Doveri

 Appliqué à la truelle

 Lissé deux fois en cours de séchage

 Séchage assez rapide et homogène

 Préparer la gomme arabique quelques heures avant

 48 % de terre fine de Brézins

Gomme arabique

Terre de Brézins

Recette :

Préparation de la gomme arabique :
verser 1 volume de gomme arabique solide dans 3 volumes d'eau froide.Laisser reposer pendant plusieurs heures en remuant régulièrement.

Tamiser à 1 mm 1 volume de terre de Brézins. Mélanger avec 1 volume de sable fin tamisé aussi à 1 mm.

Ajouter une partie de l'eau de gâchage, puis 1/10 de volume de la préparation de gomme arabique. Continuer d'ajouter l'eau jusqu'à obtention d'une consistance adéquate.

La gomme arabique, en plus de son rôle de colle, rend le mortier plus souple et très agréable à travailler. La couleur de l'enduit n'est plus homogène : des zones plus foncées s'accordent avec des zones plus claires.


Photo d’Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°26

Terre végétale

 Wilfredo Carazas Aedo et Gian Franco Noriega

 Appliqué à la lisseuse

 Lisser en cours de séchage

 Sèche assez lentement

 La terre végétale doit être bien brassée voire piétinée et humide

 40 % de terre végétale

Matière organique

Terre végétale

Recette :

Ramasser de la terre végétale à l'état de boue, la tamiser par voie humide à 1 mm. Laisser l'eau s'évaporer jusqu'à atteindre l'état plastique.
Mélanger ensuite 1 volume de cette terre végétale avec 1,5 volume de sable de silice (sable très fin < 1 mm).

Appliquer à la lisseuse.

Le résultat, bien que l'enduit farine un peu, est assez spectaculaire. L'odeur assez forte de fermentation disparaît totalement en séchant.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°27

Terre végétale


Wilfredo Carazas Aedo et Gian Franco Noriega


Appliqué à la lisseuse


Lisser en cours de séchage


Sèche assez lentement


La terre végétale doit être bien brassée voire piétinée et humide


40 % de terre végétale

Matière organique

Terre végétale

Recette :

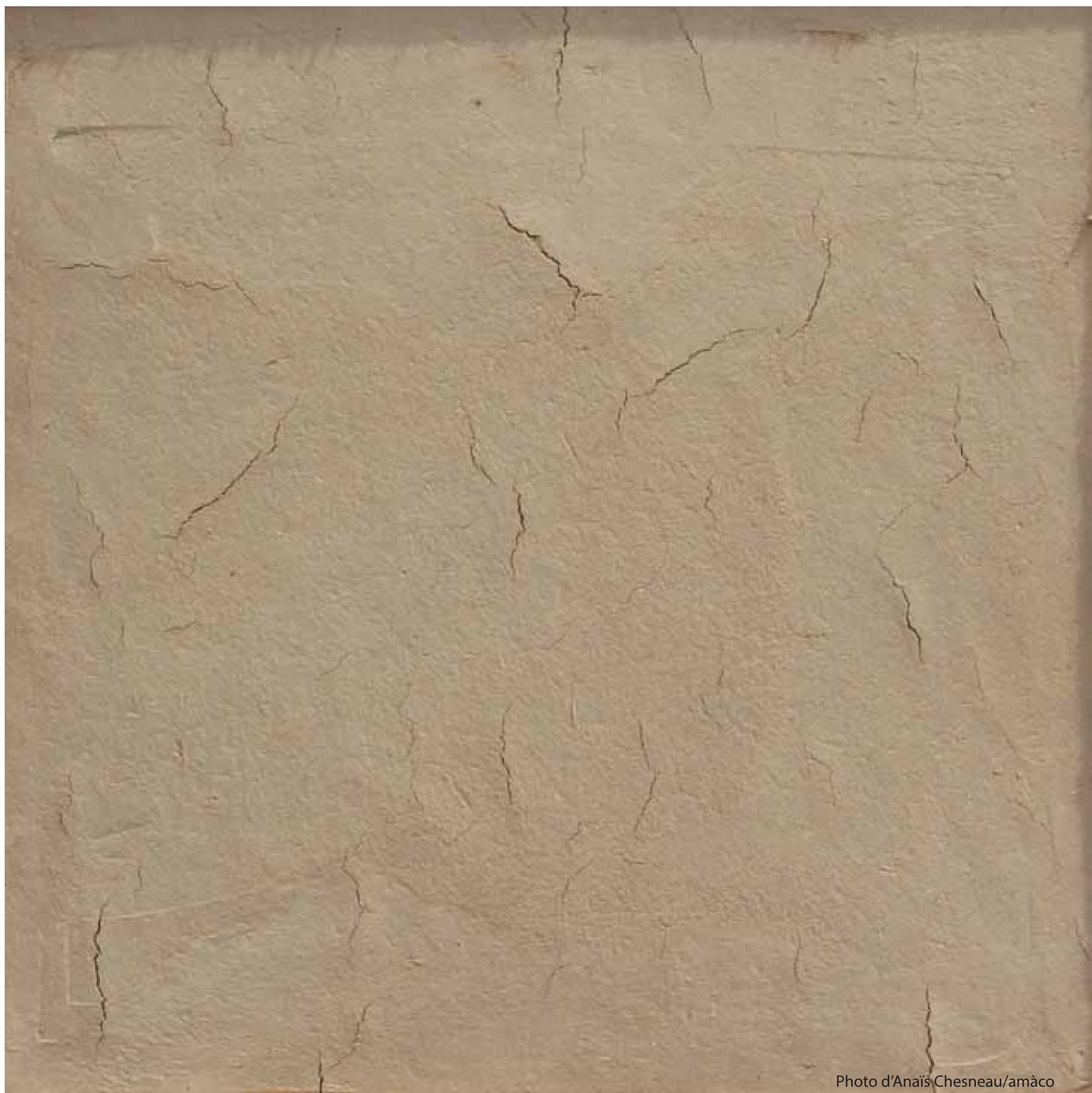
Ramasser de la terre végétale à l'état de boue, la tamiser par voie humide à 1 mm.

Laisser l'eau s'évaporer jusqu'à atteindre l'état plastique.

Mélanger ensuite 2 volumes de cette terre végétale avec 3 volumes de sable de silice (sable très fin < 1 mm) et 2,5 volumes de sable moyen tamisé à 2 mm.

Appliquer à la lisseuse.

Résultat assez surprenant, peut-être aurait-on pu rajouter quelques fibres très fines pour limiter l'apparition des quelques fissures.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n°28

Terre Château-Lacoste

 Aurélie Vissac

 Appliqué à la truelle

 Séchage trop rapide entraîne l'apparition de fissures

 Préparation en amont de la colle d'os

 85 % de terre de Brézins

Colle d'os

Terre Château-Lacoste

Recette :

Préparation de la colle d'os :
mélanger 10 g de colle d'os en paillette dans 100 mL d'eau froide.Laisser gonfler pendant une heure. Mettre ensuite au bain-marie jusqu'à ce que la colle se dissolve totalement. Cette colle peut s'utiliser chaude (liquide) ou bien après refroidissement (gel).

Mélanger à sec 7,5 volumes de terre et 1 de paille tamisée très finement.

Mélanger à part, 1/3 de volume de colle d'os avec un volume d'eau. utiliser comme eau de gâchage. compléter avec de l'eau claire pour obtenir une consistance adéquate.

Essai peu probant, cette terre peu argileuse nécessite d'être amendée assez fortement en fibres.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n°30

Sable noir de fonderie

 Hyeon-Jeong Cho

 Appliqué à la truelle

 Lissé le lendemain et le surlendemain

 Badigeon au blanc d'oeuf

 Aucune prépraration particulière

 98 % de sable noir de fonderie

Blanc d'oeuf

Sable noir de fonderie

Recette :

Ajouter directement de l'eau de gâchage dans le sable noir de fonderie.

Ce sable contient un peu d'argile.

Une fois l'enduit sec un badigeon de blanc d'oeuf dilué (1 volume de blanc d'oeuf pour 3 volumes d'eau froide) est appliqué.

Cet enduit fin est spectaclaire au toucher, il est très doux et ne farine pas. Le lissage donne une couleur non uniforme à l'enduit.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°33

Terre végétale


Wilfredo Carazas Aedo et Gian Franco Noriega


Appliqué à la lisseuse


Lisser en cours de séchage


Sèche assez lentement


La terre végétale doit être bien brassée voire piétinée et humide


40 % de terre végétale

Matière organique

Terre végétale

Recette :

Ramasser de la terre végétale à l'état de boue, la tamiser par voie humide à 1 mm.

Laisser évaporer jusqu'à l'état plastique.

Mélanger ensuite 1 volume de cette terre végétale avec 1 volume de sable de silice (sable très fin <1 mm) et 0,5 volume de sable moyen tamisé à 2 mm.

Appliquer à la lisseuse.

Le résultat est très proche des recettes n°26 et n°27.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
lipide

n°34

Terre rouge de Royan


Wilfredo Carazas Aedo et Gian Franco Noriega


Appliqué très rapidement à la truelle juste après la préparation


Lissé en cours de séchage


Préparation du beurre assez rapide et sur le moment


86 %

Beurre de karité

Terre rouge de Royan
Recette :

Tamiser 6 volumes de terre rouge à 1 mm.
Mesurer 1 volume de beurre de karité.

Au bain-marie, faire fondre le beurre de karité avec un peu d'eau chaude. Lorsque le beurre devient liquide ajouter progressivement la terre.

Appliquer l'enduit sans attendre, le beurre doit rester tiède pour que le mortier soit agréable à travailler.

Le beurre de karité s'utilise souvent avec des terres très sableuses qui ainsi sont plus facile à mettre en oeuvre à l'état plastique. Le parfum agréable du beurre de karité s'atténue avec le séchage de l'enduit. Les fissures sont apparues car l'épaisseur de l'enduit est trop importante pour une terre aussi fine. L'enduit ne farine que très peu.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
lipide

n°35

Ocre rouge du Roussillon

 Anaïs Chesneau

 Appliqué à la truelle

 Lissé pendant le séchage

 Préparer en petites quantités répétées

 90 % d'ocre

Beurre de coco

Ocre rouge du Roussillon

Recette :

Tamiser 10 volumes de terre à 2 mm. Mesurer 1 volume de beurre de coco et faire fondre au bain-marie.

Une fois le beurre fondu, ajouter peu à peu la terre en mélangeant.

Appliquer sans attendre.

La consistance du mortier se rapproche de celui au beurre de karité (n°34). Le parfum de coco reste encore un peu dans l'enduit sec. Des zones plus claires apparaissent au séchage. Le résultat en termes de dureté et de farinage est satisfaisant.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°37

Terre latéritique Burundi


Nicolas Coeckelberghs


Appliqué directement à la truelle


Lissé à la lisseuse en cours de-séchage


La préparation de la rhubarbe doit être réalisé en amont


65 % de terre latéritique

Jus/fibres rhubarbe

Terre latéritique du Burundi

Recette :

Préparer la rhubarbe :
effiler deux tiges de rhubarbe. Récupérer le jus (5 cL) sur deux branches.
Faire sécher les fibres, puis les couper en petits morceaux de 5 mm. Elles représentent 1 volume.

Tamiser la terre à 2 mm. Garder 2 volumes de cette terre fine.
Mettre directement le jus de rhubarbe dans la masse, puis compléter avec de l'eau de gâchage.

Appliquer la moitié du mélange en une première couche fine. Mélanger les fibres dans le mortier restant. Appliquer ce mortier en une deuxième couche fine. L'enduit est seulement fibré en surface.

Enduit assez dur, le mélange serait à tester avec un peu plus de fibres.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
protéine

n°40

Ocre jaune du Roussillon


Leonardo et Cecilia Doveri


Aplliqué sommairement à la truelle


Film plastique


Des fissures apparaissent en suivant le relief de la texture


La colle d'os se prépare en amont


82 % d'ocre jaune

Colle d'os

Ocre jaune du Roussillon

Recette :

Préparation de la colle d'os :
mélanger 10 g de colle d'os en paillette dans 100 mL d'eau froide.Laisser gonfler pendant une heure. Mettre ensuite au bain-marie jusqu'à ce que la colle se dissolve totalement. Cette colle peut s'utiliser chaude (liquide) ou bien après refroidissement (gel).

Mélanger à sec 6 volumes d'ocre jaune du Roussillon avec 1 volume de café en poudre.

Verser dans le mélange une partie de l'eau de gâchage. Ajouter 4 cuillères à café de colle d'os.

La texture est imprimée sur l'enduit en appliquant un film plastique froissé.

Malgré sa tendance à fariner (utiliser plus de colle) sa texture est intéressante.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°41

Kaolinite


Livia et Cecilia Doveri


S'applique à la lisseuse


Lissé une fois en cours de séchage


Aucune préparation particulière
s'applique immédiatement


40 % d'argile blanche

Gomme de xanthane

Argile blanche (kaolinite)

Recette :

Mélanger à sec 2 volumes de kaolinite avec 2 volumes de sable très fin tamisé à 1 mm et 1 volume de sable moyen tamisé à 2 mm.

Ajouter l'eau de gâchage et saupoudrer d'une cuillère à café de gomme de xanthane.

La consistance du mélange change immédiatement, il s'épaissit tout en devenant très souple.

Cet enduit, le plus clair, est assez résistant et ne farine presque pas. Il a conquis plus d'une personne aux vues des traces de doigts que les visiteurs ont laissé !


Photo d’Aurélie Vissac/amàco

famille de molécule
tanin

n°42

Terre blanche


Valérie Oulia


Appliqué à la truelle


Lissé en cours de séchage


La couleur de l’enduit change en séchant


65 % de terre blanche

Vin rouge

Argile blanche (kaolinite)

Recette :

Mélanger à sec 2 volume de terre blanche avec 1 volume sable fin tamisé à 1 mm.

Utiliser du vin rouge à la place de l’eau de gâchage.

Cet enduit appliqué en fine couche, bien qu’il farine un peu, est très dur. La couleur de l’enduit change lors du séchage. Elle passe de violet clair à gris-bleu clair. L’odeur du vin rouge reste très présente.



Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule

lipide

n°46

Marron paille et huile

 Cecilia Doveri

 Appliqué à la truelle

 Lissé à la truelle

 Badigeon à l'huile d'olive

 Le badigeon s'applique une fois l'enduit complètement sec

 40 % de terre

Huile d'olive

Terre marron de la Drôme

Recette :

Mélanger à sec 1 volume de terre avec 0,5 volume sable moyen tamisé à 2 mm et 1 volume de paille.

Après séchage l'enduit est gratté avec un outil métallique et badigeonné avec de l'huile d'olive.

Finition lisse et assez dure. Des nuances de couleur apparaissent puis tendent à s'estomper.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°47

Graviers colorés


Cecilia Doveri


Les graviers sont déposés à la lisseuse


Colle de farine épaisse


Laisser sécher entre chaque couche de colle

Colle de farine

Graviers colorés

Recette :
Sur un enduit de base fin de terre encore frais, des petits graviers colorés sont déposés à la lisseuse.

Préparer la colle de farine :
diluer quatre cuillères à soupe de farine de blé dans une tasse d'eau. Pendant ce temps, mettre 0,5 L d'eau à bouillir. Verser la farine diluée dans l'eau bouillante.
Bien mélanger et laisser à feu doux encore quelques minutes, sans cesser de remuer jusqu'à ce que le mélange épaississe. Enlever les grumeaux. La colle obtenue est ensuite utilisée diluée 2 fois (1 volume de colle pour 2 volumes d'eau froide) dans l'eau froide.
Appliquer au pinceau une première couche épaisse de colle de farine. Laisser sécher.
Répéter cette étape encore au moins 3 fois.

Les petits graviers restent bien collés mais ne résistent pas à un arrachement trop fort.


Photo d’Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
lipide

n°48

Terre à Pisé huilée

 Cecilia Doveri

 Appliqué à la truelle

 Lissé à la truelle

 Badigeon à l'huile de lin

 Le badigeon s'applique une fois
l'enduit complètement sec

 40 % de terre

Huile de lin

Terre à pisé

Recette :

Mélanger à sec 1 volume de terre avec 0,5 volume sable moyen
tamisé à 2 mm et 1 volume de paille.

Après séchage l'enduit est gratté avec un outil métallique et badigeonné avec
de l'huile de lin en une seule couche.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°50

Arakabe 1ère couche


Shinsaku Suzuki


Appliqué à la truelle


La préparation du mélange
prend plusieurs mois


40 % de terre à pisé

Fibres fermentées

Terre à pisé

Recette :

Laisser pourrir pendant minimum 4 mois, jusqu'à 1 an, 1 volume de paille dans 1 volume de terre très humide. (la durée dépend du climat).
Les fibres de paille disparaissent presque totalement.

Une fois l'étape de macération terminée, rajouter au mélange 0,5 volume de paille et ajuster la consistance en ajoutant de l'eau.

Le mélange est prêt à enduire.

L'étape de macération est importante pour la résistance à la pluie de l'enduit et pour le rendre assez dur.

Ne farine que très peu.


Photo d’Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°51

Arakabe 2ème couche


Shinsaku Suzuki


Appliqué à la truelle


La préparation du mélange prend plusieurs mois


45 % de terre à pisé

Fibres fermentées

Terre à pisé

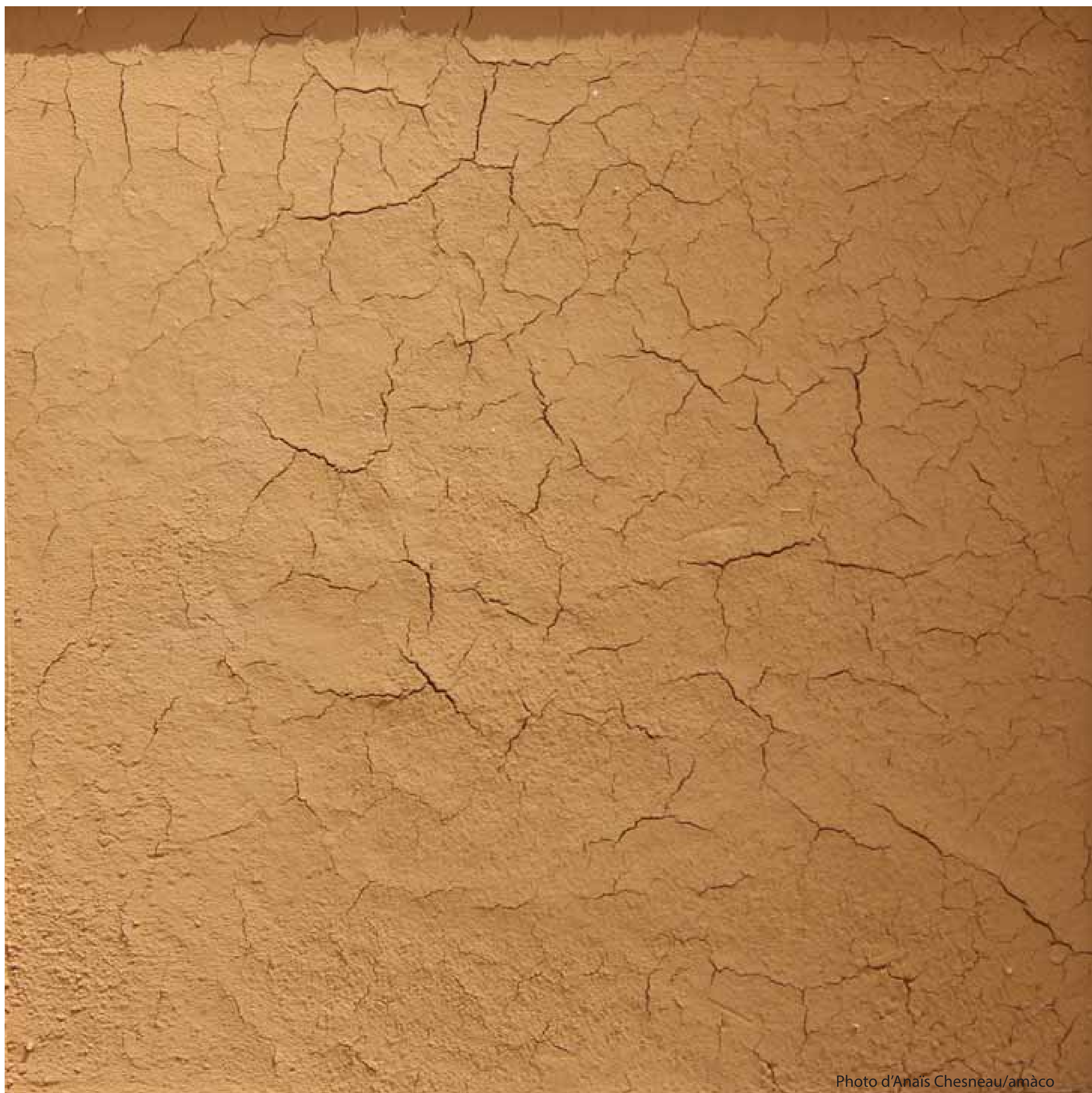
Recette :

Laisser pourrir pendant minimum 4 mois, jusqu'à 1 an, 1 volume de paille dans 1 volume de terre très humide. (la durée dépend du climat).
Les fibres de paille disparaissent presque totalement.

Une fois l'étape de macération terminée, rajouter au mélange 0,25 volume de paille et ajuster la consistance en ajoutant de l'eau.

Le mélange est prêt à enduire.

L'étape de macération est importante pour la résistance à la pluie de l'enduit.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°53

Finition craquelée


Sylvie Wheeler


Appliqué très finement à la truelle


L'éponge humide est passée lorsque l'enduit est sec


L'enduit fissure peu à peu en séchant


Préparer la colle d'algue avant


98 % de terre à pisé

Colle d'algue

Terre à pisé

Recette :

Tamiser la terre à pisé à 1 mm.

Préparer la colle de laitue de mer :
faire bouillir une bonne poignée d'algue dans 1 L d'eau pendant plusieurs eau en couvrant.

Utiliser cette décoction comme eau de gâchage.

Cette enduit de finition, où les fissures sont recherchées, ne farine pas et présente une certaine dureté.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

Terre noire fibrée


Kenji Matsuki


Appliqué à la truelle en deux couches très fines


La deuxième couche est lissée à la truelle


Cet enduit très fin sèche très rapidement.


La préparation de la colle d'algue peut se faire la veille


60 % terre noire

Colle d'algue

n°54

Terre noir tierrafino

Recette :

Préparation de la colle d'algue :
utiliser 50 g d'algue sèche du type chondrus crispus dans 1,5 L d'eau. Porter à ébullition pendant minimum 1h30. Avant que le liquide ne refroidisse, filtrer avec un tamis le plus fin possible (0,08 mm). Passer le jus dans un linge en coton et presser. Récupérer le liquide et laisser refroidir. Un gel se forme.

Mélanger 2,5 volumes de terre avec 1 volume de paille d'orge (vendue 5 mm) tamisée très finement et 1 volume d'eau. Ajouter 0,5 volume de gel d'algue. Bien mélanger.

Cet enduit s'applique sans que le support en terre ne soit humidifié. La consistance semble très souple et facile à travailler. Un fois sec l'enduit est assez dur et ne farine pas.


Photo d'Anaïs Chesneau/amaco

famille de molécule
polysaccharide

n°55

Terre noire fibrée 2


Kenji Matsuki


Appliqué à la truelle en une seule couche


Lissé à la truelle


Cet enduit très fin sèche très rapidement.


La préparation de la colle d'algue peut se faire la veille


40 % terre noire

Colle d'algue

Terre noire tierrafino

Recette :

Préparation de la colle d'algue :
utiliser 50 g d'algue sèche du type chondrus crispus dans 1,5 L d'eau. Porter à ébullition pendant minimum 1h30. Avant que le liquide ne refroidisse, filtrer avec un tamis le plus fin possible (0,08 mm). Passer le jus dans un linge en coton, presser. Récupérer le liquide et laisser refroidir. Un gel se forme.

Mélanger 2,5 volumes de terre avec 2,5 volumes de paille d'orge (vendue 5 mm) tamisée très finement et 1 volume d'eau. Ajouter 1 volume de gel d'algue. Bien mélanger.

Appliquée en une seule couche, la colle d'algue retient l'eau dans l'enduit lors de l'application ce qui lui apporte une consistance très souple.


Photo d'Anaïs Chesneau/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°56

Terre noire fibrée 3

 Kenji Matsuki

 Appliqué à la truelle en une seule couche

 Lissée à la truelle

 Cet enduit très fin sèche très rapidement.

 La préparation de la colle d'algue peut se faire la veille

 33 % terre noire

Colle d'algue

Terre noir tierrafino

Recette :

Préparation de la colle d'algue :
utiliser 50 g d'algue sèche du type chondrus crispus dans 1,5 L d'eau. Porter à ébullition pendant minimum 1h30. Avant que le liquide ne refroidisse, filtrer avec un tamis le plus fin possible (0,08 mm). Passer le jus dans un linge en coton, presser. Récupérer le liquide et laisser refroidir. Un gel se forme.

Mélanger 2,5 volumes de terre avec 3,5 volumes de paille d'orge (vendue 5 mm) tamisée très finement et 1 volume d'eau. Ajouter 1,5 volume de gel d'algue. Bien mélanger.

Cet enduit très fibré est, contre toute attente, assez dur et ne farine pas. Le gel d'algue joue parfaitement son rôle de colle.



Photo d'Aurélie Vissac/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°57

Château Lacoste et fibres


Kenji Matsuki


Appliqué à la truelle


Préparer la colle d'algue jusqu'à trois jours avant


47 % de terre

Colle d'algue

Terre Château Lacoste

Recette :

Préparer la colle d'algue suivant la recette n° 20.

Tamiser la terre à 1 mm.
Mélanger 3,5 volumes de terre avec 2 volumes de sable et 1 volume de paille de riz très fine (comme des cheveux). Ajouter 1 volume de gel d'algue.
Compléter avec un peu d'eau pour obtenir une consistance très souple.

De légères fissures apparaissent à quelques endroits. L'enduit sec ne farine que très peu. Le passage délicat de l'éponge humide pourrait éviter le farinage.


Photo d'Aurélie Vissac/amàco

famille de molécule

protéine

n°58

Château Lacoste et fibres


Kenji Matsuki


Appliqué à la truelle

Colle d’os

Terre Château Lacoste

Recette :

Préparer la colle d’os suivant la recette n°40.

Tamiser la terre à 1 mm.
Mélanger 3,5 volumes de terre avec 2 volumes de paille d’orge passée au tamis 1 mm. Ajouter 3,5 volumes de colle d’os et 2,5 de gel d’algue.

Cet enduit très fibré est dur et ne farine pas.


Préparer la colle d’os et la colle d’algue jusqu’à trois jours avant


30 % de terre


Photo d'Aurélie Vissac/amàco

famille de molécule
polysaccharide

n°59

Chan Chan


Wilfredo Carazas Aedo


Appliqué à la truelle


Lissé deux fois en cours de séchage


Dessin sculpté sur enduit frais


Séchage assez rapide et homogène


Préparer la gomme arabique quelques heures avant


98 % de terre fine de Royans

Gomme arabique

Terre rouge de Royans

Recette :

Préparation de la gomme arabique :
verser 1 volume de gomme arabique solide dans 3 volumes d'eau froide. Laisser reposer pendant plusieurs heures en remuant régulièrement.

Sur un enduit de base sec, 5 mm de terre rouge de Royans est appliquée et sculptée pour représenter une loutre, dessin typique de la culture andine.

Un badigeon de gomme arabique diluée est passé en plusieurs couche sur l'enduit final pour éviter qu'il ne farine.

Conclusion

Après deux semaines de travail, nous avons testé avec différentes terres plus d'une vingtaine de stabilisants naturels, d'origine animale ou végétale, en prenant soin d'utiliser les quatre catégories de molécules : polysaccharide, lipide, protéine et tanin.

Ce travail expérimental et exploratoire a permis de compléter le travail d'inventaire du projet PaTerre+ en récoltant de nouvelles recettes.

Les supports d'enduits, de petites surfaces carrées très facilement transportables, se sont rélévés très utiles pour communiquer avec les professionnels de différentes nationalités et partager nos ressentis et enfin, pour tenter ensemble de mieux comprendre le phénomène de stabilisation de la terre crue.

L'usage de la gomme arabique, du blanc d'oeuf, de la terre végétale ainsi que des différentes colles d'amidon se révèle assez spectaculaire. Cette observation sur ces stabilisants aux fonctionnements certainement très différents permettront, nous l'espérons, d'orienter des recherches plus appronfondies sur ce sujet.

Il reste tant de choses à comprendre encore,
expérience à poursuivre!

ANNEXE 11

Conservation et mise en valeur du site proto-urbain de

Sarazm

Tadjikistan





Rapport de mission

12 - 27 Juin 2013

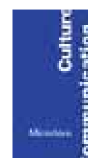
David Gandreau, Chamsia Sadozaï, Abdurauf Razzokov

Juillet 2013











Conservation et mise en valeur du site proto-urbain de Sarazm

Tadjikistan

Site inscrit sur la Liste du patrimoine mondial de l'UNESCO en 2010

Rapport de mission

Du 12 au 27 juin 2013

Mission effectuée par:

David Gandreau, archéologue,

Chamsia Sadozaï, archéologue,

CRAterre-ENSAG

Organisée avec le soutien de :

Penjikent Historical and Archaeological reserve Sarazm

CRATerre-ENSAG

Financée grâce au support de :

Ministère Français de la Culture et des communications. Direction de l'Architecture et du Patrimoine, service des relations internationales et

Labex AE&CC, Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble

Cadres du projet

Le projet s'inscrit dans les activités du programme cadre **Central Asian Earth**, programme du Centre du patrimoine mondial de l'UNESCO, réalisé en collaboration avec des institutions nationales d'Asie centrale (Kazakhstan, Kirghizistan, Tadjikistan, Turkménistan, Ouzbékistan) responsables de la conservation du patrimoine culturel immeuble, ainsi que les Bureaux de l'UNESCO en Asie centrale (Almaty, Tachkent et Téhéran), d'autres divisions de l'UNESCO, le Centre international d'études pour la conservation et la restauration des biens culturels (ICCROM), le Conseil international des monuments et des sites (ICOMOS), des institutions spécialisées et avec l'appui technique de CRATerre-ENSAG. Depuis 2002, Central Asian Earth vise à renforcer les capacités des autorités de gestion de sites et des experts techniques en Asie centrale en matière de conservation, présentation et gestion du patrimoine culturel mondial ou du futur patrimoine culturel mondial dans cette région grâce à une étroite collaboration aux niveaux international, régional, et national.
http://unesdoc.unesco.org/images/0018/001893/189310eo.pdf

Il s'inscrit également dans le cadre du Programme du patrimoine mondial pour l'architecture de terre (**WHEAP**) qui vise à l'amélioration de l'état de conservation et de gestion des sites architecturaux en terre à travers le monde. Dans sa phase actuelle (phase 3), le programme concentre ses activités sur l'Amérique latine et l'Asie centrale. http://whc.unesco.org/fr/architecture-de-terre/

CRATerre-ENSAG
BP. 2636,
38036 Grenoble Cedex 2, France
Tel : 04 76 69 83 35
Fax : 04 76 69 83 69
Email : gandreaudavid@hotmail.com
www.craterre.org

Penjikent Historical and Archaeological reserve Sarazm,
102 Rudaki Street,
Penjikent, Sugd region,
Tajikistan 735500
Tel : +992 (92) 780 68 05
Email : rauf_razzokov@mail.ru

Remerciements :

Pour le précieux concours qu'ils nous ont apporté dans la préparation et la réalisation des activités menées sur le site archéologique de Sarazm, nous renouvelons nos vifs remerciements à toutes les institutions et personnes ayant contribué au bon déroulement de la mission. Nous remercions particulièrement:

Académie des Sciences à Dushanbe

- Dr. Rahim Massov, Directeur du département d'Histoire, Archéologie et Ethnologie

Musée national d'archéologie et d'ethnographie

- Saidmurod Bobomulloev, Directeur

Musée national du Tadjikistan

- Mr. Abduvali Sharipov, Directeur

Réserve historique et archéologique de Sarazm

- Dr. Abdurauf Razzokov, Directeur
- Dr Farhod Razzokov, archéologue
- Mr. Odile Otaboev

Université régionale de Pendjikent

- Pr. M.K. Ansorov, Directeur
- Dr. Scharafidin Kurbanov, Archéologue

Commission nationale de l'UNESCO à Douchanbe

- Bahodour Ramazonov

Centre National de la recherche scientifique (CNRS)

- Dr. Henri-Paul Francfort, archéologue
- Dr. Roland Besenval, archéologue
- Dr. Frédérique Brunet, archéologue

Le ministère Français de la culture et la communication

- Mr. Bruno Favel, Direction de l'Architecture et du Patrimoine, service des relations internationales

Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble

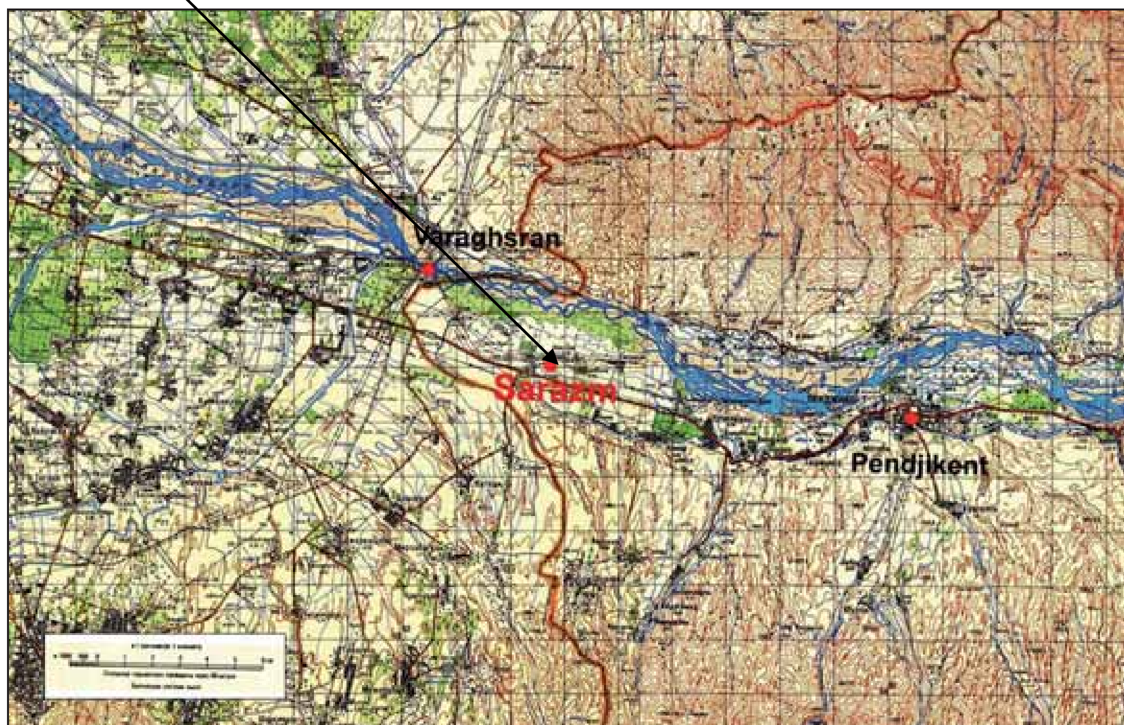
- Mr. Jean Michel Knop, Directeur

Ambassade de France au Tadjikistan

- S. Exc. M. Didier Leroy


TADJIKISTAN
OUZBÉKISTAN
OUZBÉKISTAN
KIRGHIZISTAN
CHINE
AFGHANISTAN
PAKISTAN
Rés. de Kaïrakkoum
Khoudjand
Proletarsk
Kaïrakkoum
Kanibadam
Sovetabad
Naou
Isfara
Oura-Tioubé
Chaîne du Turkestan
Pendjikent
Lac Karakoul
Pamir
DOUCHANBÉ
Toursoun-Zadé
Guissar
Kofirnigan
Nourek
Iavan
Dangara
Leningradski
Kouibychevski
Kourgan-Tioubé
Kalininabad
Kouliab
Sovkhoz
Vakhch
Moskovski
Garavouti
Kolkhozabad
Parkhar
Khorog
Haut-Badakhchan
Chahrtouz
Piandj
Division Géographique de la Direction des Archives
du Ministère des Affaires Etrangères © 2005
0
100 km

SARAZM


Varaghsran
Sarazm
Pendjikent

Sommaire

1. Introduction

1.1. Brève description

Le site proto-urbain de Sarazm se situe au Tadjikistan, à l'ouest de la ville de Pendjikent, proche de la frontière avec l'Ouzbékistan et de la ville de Samarkand. Découvert en 1976, il s'étend sur une surface connue de 50 ha dans la vallée du Zeravchan, à 910 mètres d'altitude.

Les 16 secteurs fouillés, dont 5 sont aujourd'hui protégés par des couvertures métalliques ont révélé des installations appartenant à la civilisation proto-urbaine eurasienne qui se développa aux périodes du Chalcolithique et de l'Âge du Bronze moyen (IV-III mill. BC). Les vestiges d'architectures comprennent des logements, des ateliers, des espaces de stockage et des édifices monumentaux (palatiaux et/ou cultuels ?). A l'exception de quelques soubassements en galets, ils sont entièrement construits en terre, selon deux techniques principales : la brique de terre crue (terre moulée dans un cadre et séchée au soleil) et la bauge (terre façonnée à la main). Ces techniques se retrouvent dans l'architecture traditionnelle de la région de Pendjikent et sont encore largement utilisées au Tadjikistan où, bien que plus de 90% du territoire soit montagneux, la construction en terre prédomine.

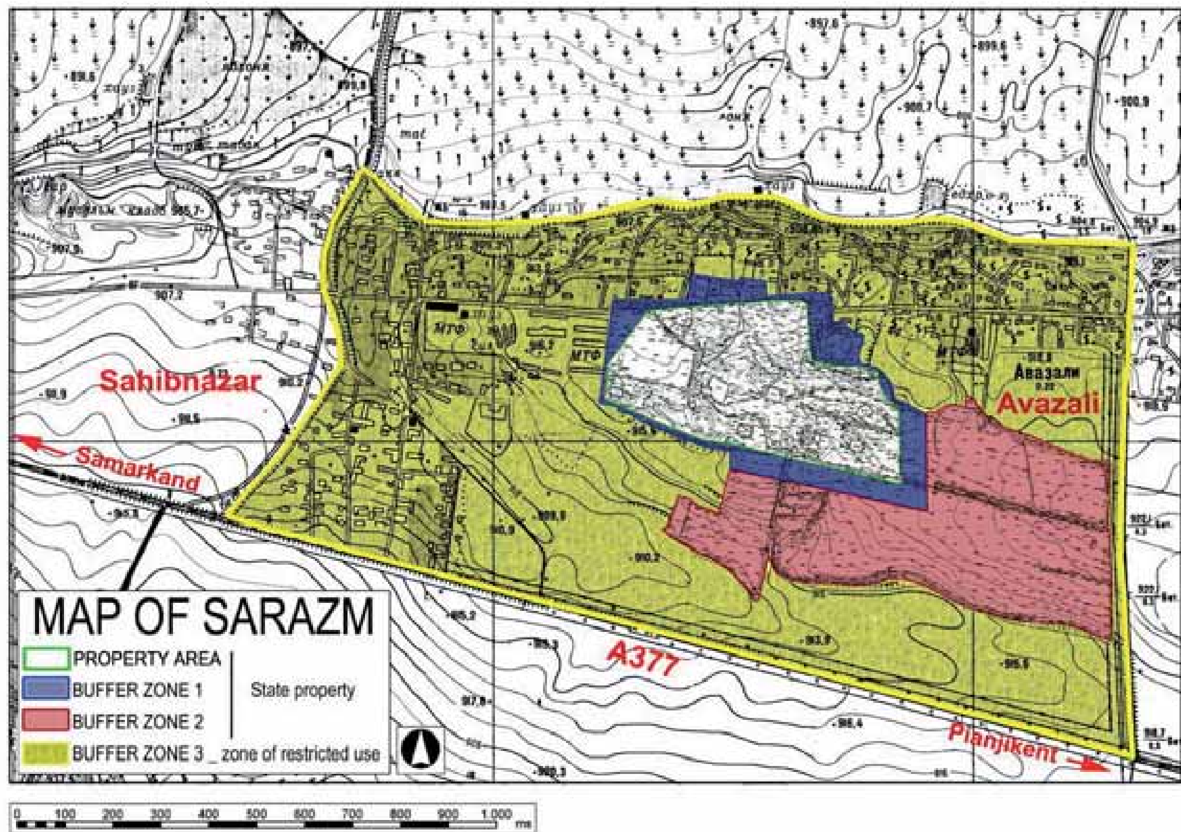
En juillet 2010, le Comité du patrimoine mondial a inscrit le site culturel de Sarazm sur la Liste du patrimoine mondial de l'UNESCO pour les critères suivant : http://whc.unesco.org/fr/list/1141) :

Critère (ii) : Le site proto-urbain de Sarazm témoigne, à partir du IVe millénaire avant J.-C., d'échanges matériels et culturels entre les bergers nomades des montagnes de l'Asie centrale et les populations agricoles de Transoxiane. Ensuite, notamment à l'âge du bronze, le site proto-urbain de Sarazm a complété et étendu ses activités par la métallurgie et l'artisanat, montrant l'existence de réseaux d'échanges diversifiés à des échelles considérables. Le site proto-urbain de Sarazm était en relation d'une part avec les steppes de l'Asie centrale, d'autre part avec les mondes turkmènes, pré-élamite, mésopotamien et de l'Indus.

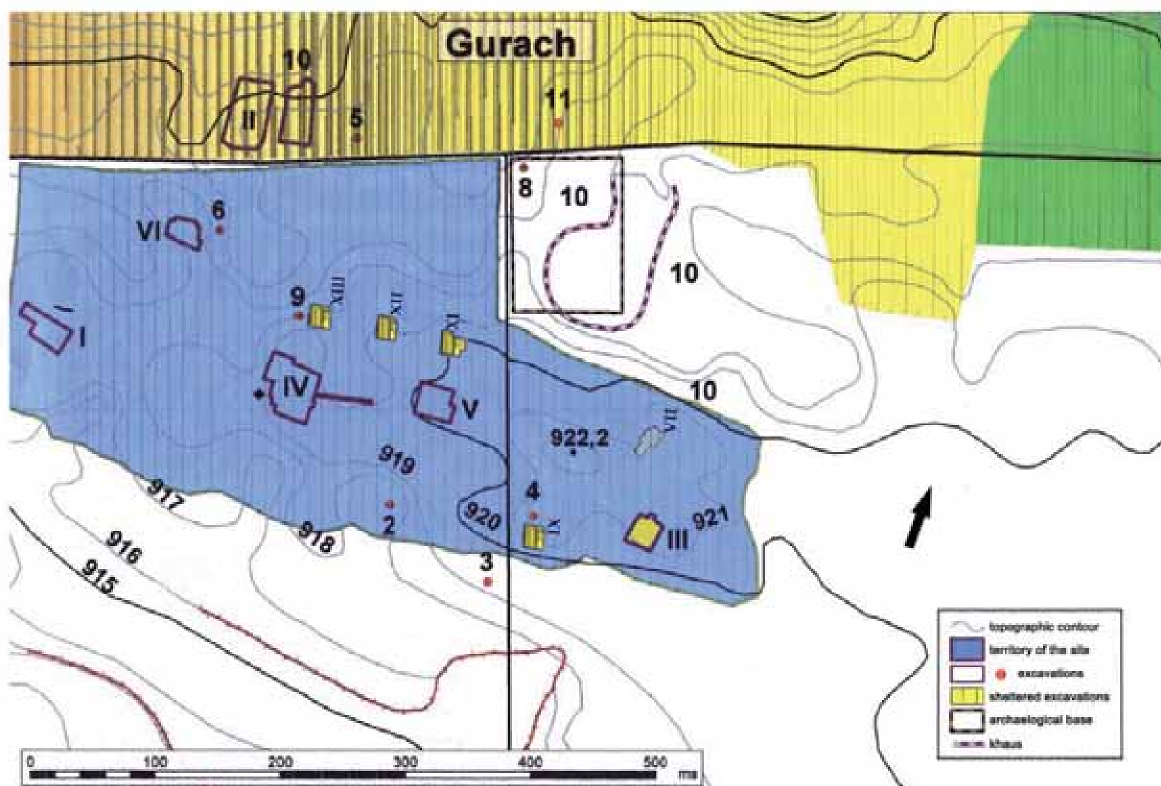
Critère (iii) : Le site proto-urbain de Sarazm constitue un établissement humain remarquable et exceptionnel par sa situation géographique, en Asie centrale, aux IVe et IIIe millénaires avant J.-C., dont témoignent ses vestiges proto-urbains et architecturaux, son mobilier archéologique. La cité joua un rôle régional durable et à grande échelle dans l'exploitation des métaux, de l'étain et du cuivre notamment, et le développement associé d'un artisanat producteur d'outils, de poteries et de bijoux. Le site proto-urbain de Sarazm est l'un des lieux de naissance et de développement des grandes voies d'échanges trans-eurasiennes.



Vue du site depuis la limite nord-ouest de la zone classée patrimoine mondial



Plan du site avec les différentes zones protégées



Localisation des secteurs fouillés

1.2. Historique du projet

Afin de répondre aux problématiques spécifiques que pose ce type d'architectures de terre en contexte archéologique, une coopération technique et scientifique a été engagée en 2005 entre les partenaires tadjiks du Centre archéologique de Pendjikent et français du laboratoire CRAterre de l'Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble (ENSAG). Cette coopération a bénéficié de l'appui du Centre du patrimoine mondial de l'Unesco, du Ministère français de la culture et des communications (Direction de l'architecture et du patrimoine) et du Labex AE&CC, architecture, environnement et cultures constructives de l'ENSAG. Huit missions conjointes ont pu être réalisées dans ce cadre :

- 2005 : deux missions. Assistance préparatoire en vue de l'inscription de Sarazm sur la Liste du patrimoine mondial de l'Unesco et de l'élaboration d'un plan de gestion sur cinq ans (2006-2012). Le dossier a été déposé en janvier 2006 et visé en juin 2007 par le comité du patrimoine mondial réuni en Nouvelle Zélande. Le dossier jugé conforme a passé les différentes étapes de son examen, mais la décision finale a été celle d'un renvoi à l'état parti pour compléments d'informations. Ce travail a été effectué au niveau national, avec l'appui d'experts régionaux (Ainura Tentieva) et internationaux (Henri-Paul Francfort, CNRS France) et le dossier complété a été soumis au centre du patrimoine mondial en janvier 2009. En 2010, Sarazm a été inscrit sur la Liste du patrimoine mondial suite à la décision du comité du patrimoine mondial réuni au Brésil.
- 2007 : Une mission. Monitoring technique et suivi du plan de gestion (2006-2010).
- 2009 : Une mission. Monitoring technique et essais préliminaires de carrières de terre.
- 2011 : Une mission. Mise en place du projet de conservation et mise en valeur du site proto-urbain de Sarazm.
- 2012 : Deux missions. Mise en œuvre du projet, phase 1
- 2013 : Une mission. Mise en œuvre du projet, phase 2

1.3. Objectifs du projet

L'objectif du projet est de mettre en place les conditions d'une conservation durable des structures en terre de Sarazm. Il intègre des actions de gestion, de formation, d'expérimentation et de mise en œuvre de techniques de conservation appropriées aux structures actuellement protégées par des toitures, ainsi que celles devant être révélées par les fouilles archéologiques. Le projet vise également à améliorer la présentation du site et l'accueil des visiteurs, dans une perspective de développement local.

1.4. Résultats de la mission et recommandations

La mission effectuée en étroite collaboration avec le gestionnaire du site de Sarazm, Dr. Abdurauf Razzokov, nous a permis de réaliser des travaux de conservation dans le cadre d'une formation sur site à laquelle ont notamment participé 5 étudiants de l'Université Régionale de Pendjikent. Une conférence a également été présentée le 24 juin 2013 dans cette même Université, suite aux travaux sur site. La mission a aussi permis de faire l'évaluation du plan de gestion proposé lors de la nomination du site (2006-2010) et de poursuivre le monitoring technique de la conservation des vestiges tout en réfléchissant à une réflexion autour de circuit d'interprétation et de mise en valeur.

L'évaluation du plan de gestion 2006-montre que dans son ensemble il a été bien respecté. Presque toutes les propositions ont été mises en œuvre concernant les techniques de conservation, la popularité du site, la documentation et la formation. Quelques points restent à renforcer, notamment la question de l'auto-financement de la conservation, alors que d'autres ont été jugés

obsolètes (par exemple la création d'un laboratoire d'analyse de terres). Des recommandations ont été détaillées dans le rapport de mission, objectif par objectif. On pourra néanmoins retenir qu'un nouveau plan de gestion est à réaliser. Il devra inclure l'entretien des toitures, la dérivation du canal d'irrigation (près du secteur 9) et la mise en place d'une entrée payante du site avec un gardien et des infrastructures pouvant proposer des produits dérivés. L'idée d'organiser un colloque international réunissant les spécialistes de l'archéologie proto-historique de l'Asie centrale à proximité de Sarazm a également été évoquée afin d'accroître l'intérêt du site et favoriser sa reconnaissance.

Les activités à court terme recommandées :

- Poursuite des expérimentations de conservation
- Recherche de financements et de partenariats (notamment pour l'entretien des toitures)
- Application des méthodes de conservation préventive après chaque fin de campagne de fouilles archéologiques
- Poursuite des relations entre l'Université régionale de Pendjikent et la réserve archéologique de Sarazm pour les travaux de terrain

Les activités à moyen terme recommandées :

- Mise en valeur du site
- Mise en place d'une entrée payante, d'un gardien, de produits dérivés et d'infrastructures pour les accueillir
- Dérivation du canal d'irrigation
- Organisation d'un colloque international sur l'archéologie proto-historique de l'Asie centrale

1.5. Résumé en Russe

АКАДЕМИЯИ УЛУМИ
ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
ИНСТИТУТИ ТАЪРИХ, БОСТОН-
ШИНОСӢ ВА МАРДУМШИНОСИИ
БА НОМИ АХМАДИ ДОНИШ
ПОЙГОХИ БОСТОНШИНОСИИ
ПАНҶАКЕНТ - САРАЗМ

АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ИСТОРИИ,
АРХЕОЛОГИИ И ЭТНОГРАФИИ
ИМЕНИ АХМАДИ ДОНИША
ПЕНДЖИКЕНТСКО - САРАЗМСКАЯ
АРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ БАЗА

«27» 06 2013 г. № 42.

Администрация Историка – археологический заповедник Саразм совместно с господином Давид - Гондро- специалист – архитектор и CRAtere в период 2007 по 2013 году проводиться совместную консервационную и реставрационный работ в протогородском поселение Саразм.

Консервационный работа в основном проводились в III, IX, XI, V и XVI объекте. Эти археологические объекты (еще 5000 лет тому назад в период энеолита и ранней бронзы) (середина IV-конец III до н.э.) были построены из сырцового кирпича и частично из битой глины (пахса). Максимальная сохранность высота стены от 1-ого метра до 10-15 см. и толщина 25-30 см.

Ряд объектов на примере (III, V и IX - ей) археологами были исследованный ёще в 70-80- тих годов XX века. В результаты ежегодного атмосферного воздействие они частично разрушались.

При консервационном работе прежде всего использовались местные национальные методы изготовленные глины. В состав глины использовались в основном мелкорубленый солома из пшеница и остатки рисовой солома.

Результаты мониторинга в объекте III показал, что данный метод более эффективный и пригодный для дальнейшего применение.

Такой же метод в период 2011-2013 также были применены в объекте XI ,XVI и V.

В 2013 году совместно с господином Давид Гондро при проведенные экспериментальной работе по консервация V – го объекта также принимала участие археолог- реставратор CRAtere госпожа Шамсия Садофаи.

Мы совместно также приготовили копья круглый очаг - алтарь XI-ого объекта размером 1х1 м. и боле 20 сырцовый кирпичей аналогичный древний сарзмийскими кирпичами разного размера.

В заключенные можно отметить, что примененные реставрационный и консервационный метод в протогородском поселение Саразм в полнее оправдывает принимаемые нами метод по сохранение памятника на долгие годы. Продолжить таким же методом в дальнейшем реставрацио в протогородском поселение Саразм было бы очень полезно и эффективно с целю сохранение памятника для нынешнего и будущего поколение.

Директор историко- археологический
заповедник Саразм

Раззоков А.

2. Activités réalisées

2.1. Formation sur site

Durée : 6 jours
Nombre de participants : 8
Nombre de formateurs : 3

2.1.1. Participants à la formation 2013

Parmi les 8 participants à cette formation technique, 1 est employé de la Reserve archéologique de Sarazm (Otaboev Odile), 2 interviennent régulièrement sur le site (Kurbanov Jurebek et Razzokov Bardod), et 5 sont étudiants en sciences humaines à l'Université régionale de Pendjikent où sont dispensés des cours spécifiques sur l'archéologie.



Nom : Otaboev
Prénom : Odile
Adresse : Pendjikent
Contact : 927255333



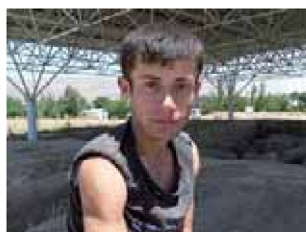
Nom : Razzokov
Prénom : Bardod
Adresse : Pendjikent
Contact : 927372081



Nom : Kurbanov
Prénom : Jurabek
Adresse : Avazali
Contact : 902330995



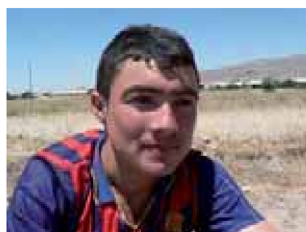
Nom : !Abilova
Prénom : Zumrat
Adresse : Pendjikent
Contact : 927280397



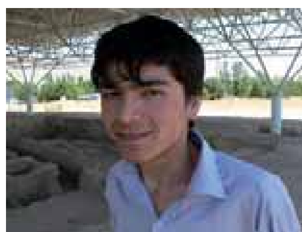
Nom : Abdulrahimovitch
Prénom : Parvez
Adresse : Pendjikent
Contact : 907897788



Nom : Avalboeva
Prénom : Madina
Adresse : Pendjikent
Contact : 929417944



Nom : Hadiatilaiovitch
Prénom : Shirinshah
Adresse : Pendjikent
Contact : 902330636



Nom :
Prénom : Muhamad Ali
Adresse : Pendjikent
Contact

(2 jours de formation)

(Fig.4) Participants à la formation sur site

2.1.2. Programme de la formation 2013

Quatre ateliers ont été organisés :

- **Atelier 1 : production de briques de terre crue**
  Objectif : comparer différents dosages de paille pour évaluer l'impact sur la cohésion des matériaux et la structure de la brique. Initier les participants aux propriétés de la matière terre et à sa mise en œuvre sous forme de briques.

- **Atelier 2 : test de l'éponge de contact**
  Objectif : évaluer *in situ* l'efficacité de la stabilisation à base de balle de riz des enduits sacrificiels appliqués sur les parties les plus exposées des vestiges d'architecture de Sarazm, en fonction du temps de cure du mélange terre + balle de riz.

- **Atelier 3 : reprise de fouille et conservation**
  Objectif : faire une conservation immédiate après exhumation des vestiges, en redécouvrant des zones fouillées il y a plusieurs années puis laissées sans protection (type groupe D).

- **Atelier 4 : reconstitution de trois autels/foyers**.
  Objectif : reconstituer une structure emblématique de Sarazm, découverte à plusieurs endroits du site : un autel ou foyer circulaire.

Les participants ont été répartis en deux groupes, encadrés par trois formateurs (Abdurauf Razzokov, Chamsia Sadozaï, David Gandreau). La semaine de formation s'est déroulée comme suit :

<table>
<tr><th></th><th>Lundi 17</th><th>Mardi 18</th><th>Mercredi 19</th><th>Jeudi 20</th><th>Vendredi 21</th><th>Samedi 22</th></tr>
<tr><td rowspan="2">7h30-10h00</td><td rowspan="2">Visite de présentation du site : Histoire + Conservation</td><td>Groupe A : Atelier 1</td><td rowspan="2">Ateliers 3 - 4</td><td rowspan="2">Atelier 3</td><td rowspan="2">Atelier 3</td><td rowspan="2">Ateliers 2 - 3</td></tr>
<tr><td>Groupe B : Atelier 2 - 4</td></tr>
<tr><td>10h00-10h30</td><td colspan="6">PAUSE</td></tr>
<tr><td>10h30-11h00</td><td rowspan="3">Préparation des différents mélanges de terre</td><td colspan="5">Visite de tous les ateliers en cours</td></tr>
<tr><td rowspan="2">11h00-13h30</td><td rowspan="2">Atelier 3</td><td>Groupe A : Atelier 3</td><td>Groupe A : Atelier 2 – 4</td><td>Groupe A : Atelier 3</td><td rowspan="2">Atelier 3</td></tr>
<tr><td>Groupe B : Atelier 2</td><td>Groupe B : Atelier 1 – 2</td><td>Groupe A : Atelier 2</td></tr>
<tr><td>13h30-16h30</td><td colspan="6">PAUSE</td></tr>
<tr><td>16h30-19h00</td><td colspan="6">Continuation des ateliers</td></tr>
</table>

Suite à la formation, Mr. Ansarov, directeur de l'Université régionale de Pendjikent, nous a accueilli pour une conférence de restitution des travaux réalisés durant la semaine. La conférence s'est déroulée le lundi 24 juin en présence d'enseignants de l'Université et d'une cinquantaine d'étudiants.

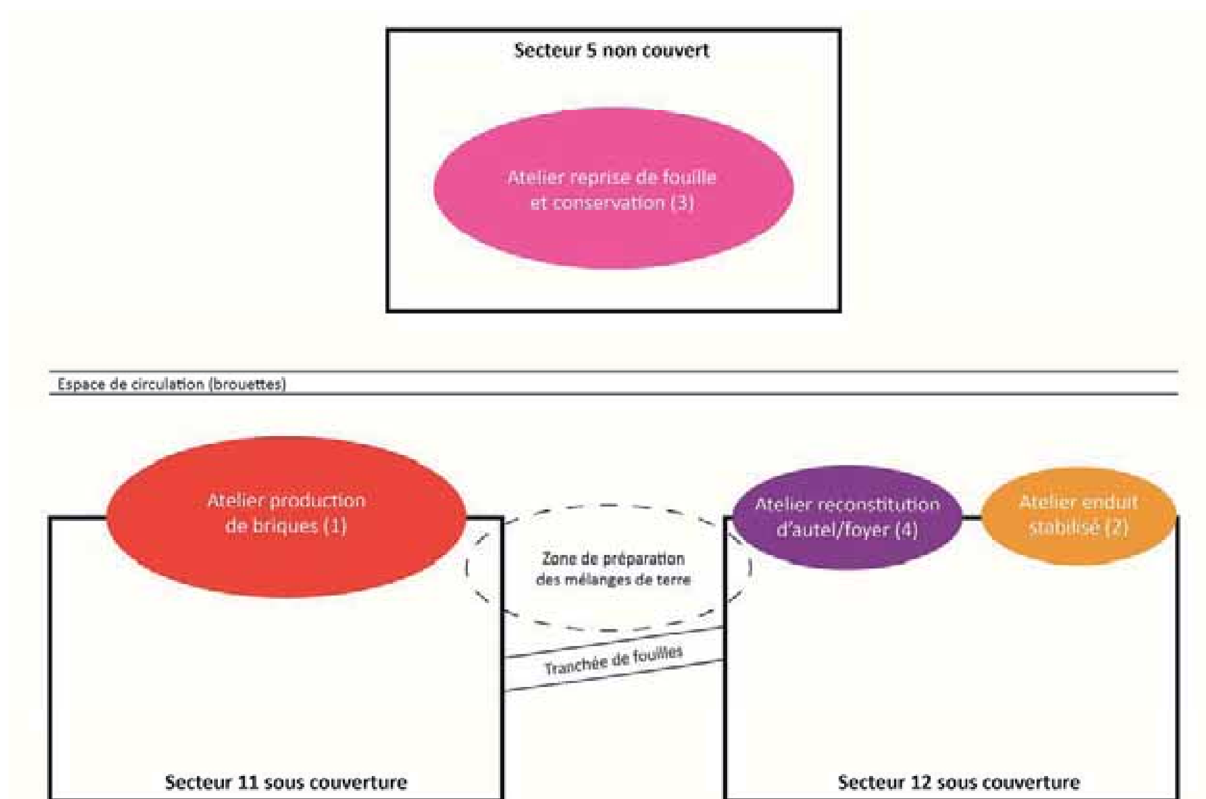


Fig : Schéma d'organisation des différents ateliers





Travaux sur site





Conférence à l'Université régionale de Pendjikent

2.1.3. Atelier 1 : production de briques de terre crue

Sept types de briques ont été effectués par les participants. Les dimensions du moule ont été choisies en fonction des briques d'origine, à savoir 50x25x11cm. Deux moules ont été confectionnés en bois à Pendjikent avant la mise en place des ateliers.

	Temps de cure des mélanges (en jours)			
	1	3	10	12
Terre des déblais de fouille sans ajout	**T1**	**T2**		
Terre des déblais de fouille + paille (mélange habituel)			**T3**	**T4**
Mélange dosé à 3 volumes de paille pour 12 de terre	**T5**			
Mélange dosé à 8 volumes de paille pour 12 de terre	**T6**	**T7**		

Les participants ont pu assister à toutes les étapes de fabrication des briques : préparation du mélange, préparation de l'aire de moulage, moulage, démoulage, séchage et contrôle qualité.
Le mélange de terre seule (T1 et T2) a montré la forte cohésion des argiles ainsi que la grande rétraction au séchage : toutes ces briques se sont fendues en deux au séchage. Le dosage de paille (T5 et T6) autant que le temps de pourrissement (T3; T4 et T7) ne semblent pas avoir d'impact visuel sur les briques une fois séchées : les briques ne présentent aucune fissuration. On note simplement une différence de couleur en fonction du temps de pourrissement de la paille (blanche pour T3 et T4; jaune pour T5; T6 et T7).
Les participants ont été sensibilisé à la qualité des briques lors de leur fabrication : bourrelets dus aux mouvements du moule lors du moulage et du démoulage, aspérités dans les parois latérales dues à un tassement insuffisant de la terre lors du moulage, déformation des parois due au temps trop long de remplissage du moule et aux difficultés de démoulage, trop-plein sous les briques dû à l'absence de surface intermédiaire entre le sol et les briques (type bâche plastique).
Ils se sont également rendu compte de la dextérité acquise par l'expérience : les dernières briques sont de très bonne qualité alors que les premières présentent de nombreux défauts.



Briques de terre crue produites avec différents dosages de paille

2.1.4. Atelier 2 : test de l'éponge de contact

Principe : le test normalisé de l'éponge de contact (NORMA UNI 11432:2011.1) permet de calculer directement l'absorption d'eau dans l'enduit. La méthode se base sur la différence de poids d'une éponge mouillée, avant et après avoir été appliquée sur la surface testée. La formule appliquée permet de connaître la quantité d'eau transférée de l'éponge à l'enduit (Wa).

Protocole : 8 échantillons d'enduits ont été testés comparativement :

	Temps de cure du mélange (en jours)					
	1	2	3	4	5	11
Terre des déblais de fouille sans ajout	**E1**					
Terre des déblais de fouille + balle de riz (3 volumes de terre / 2 volumes de balle de riz)	**E2**	**E3**	**E4**	**E5**	**E6**	
Mélange traditionnel avec balle de riz (proportions non connues)						**E7**
Mélange traditionnel avec paille (proportions non connues)						**E8**

Une couche d'enduit d'environ 2 cm a été appliquée sur deux briques de terre par échantillon. Après 24 heures de sèchage, les tests ont été réalisés sur la première brique mise à plat (surface horizontale) et sur la seconde brique disposée de chant (surface verticale). Deux séries de mesures ont été effectuées pour chaque brique.


Test sur surface horizontale


Test sur surface verticale

Méthode d'application du test de l'éponge (traduit du manuel d'utilisation de test en italien) :

1. Bien imprégner l'éponge d'eau déminéralisée, jusqu'à dilatation complète. L'essorer soigneusement. Faire sécher avec un papier absorbant jusqu'à la laisser à peine humide. La positionner dans la boite en policarbonate.
2. Avec la seringue, ajouter 6 à 7 ml d'eau déminéralisée sur l'éponge. La quantité d'eau ajoutée doit être telle que, à la suite d'un test préliminaire, une fois l'éponge pressée sur la zone testée, l'eau ne manque pas. (tests réalisés avec 7 ml d'eau non déminéralisée)
3. Remettre le couvercle et peser. On obtient Pi = poids initial (en gramme)

4. Enlever le couvercle et appliquer l'éponge sur une surface la plus plate possible, en la maintenant de sorte à faire toucher le bord de la boite sur la surface durant 1 à 5 minutes. (la durée d'application a été de 3 minutes)
5. Remettre le couvercle et peser. On obtient Pf = poids final (en gramme)

Wa (g/cm2 ·min) = (Pi -Pf)/23.76 x t

t = temps de contact en minute
Pi = poids initial en gramme
Pf = poids final en gramme
23.76 = superficie de l'éponge en cm2



Zone d'expérimentation



étape 1



étape 2



étape 4



étape 5



deux séries de mesure par brique

Tableaux des mesures effectuées sur les 8 échantillons d'enduits disposés horizontalement

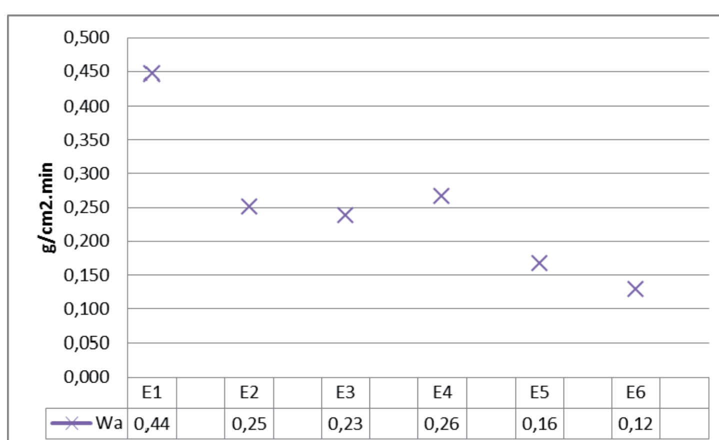
	Pi	Pf	Wa	Wa
E1	18,66	14,92	0,404	0,446
	19,09	14,57	0,488	
E2	18,9	16,6	0,249	0,250
	18,79	16,46	0,252	
E3	19,05	16,8	0,243	0,238
	19,05	16,9	0,232	
E4	19,23	16,87	0,255	0,266
	19,02	16,46	0,277	
E5	19,07	17,81	0,136	0,166
	19,33	17,51	0,197	
E6	19,12	18	0,121	0,129
	19,04	17,78	0,136	
E7	19,1	16,81	0,247	0,270
	18,8	16,1	0,292	
E8	19,35	16,22	0,338	0,337
	19	15,9	0,335	

Tableaux des mesures effectuées sur les 8 échantillons d'enduits disposés verticalement

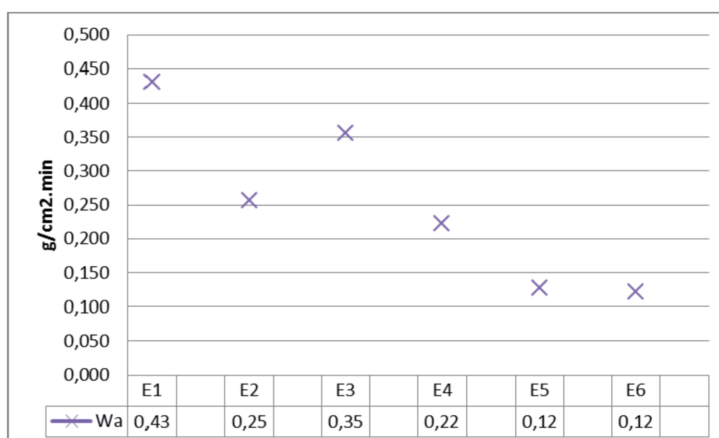
	Pi	Pf	Wa	Wa
E1	18,55	14,75	0,411	0,431
	19,04	14,86	0,452	
E2	18,6	16,27	0,252	0,257
	18,6	16,17	0,263	
E3	20,08	16,93	0,340	0,357
	19,53	16,08	0,373	
E4	18,94	16,84	0,227	0,222
	19,4	17,39	0,217	
E5	19,04	18,13	0,098	0,128
	19,55	18,1	0,157	
E6	19,41	18,23	0,128	0,122
	19,22	18,15	0,116	
E7	18,42	16,35	0,224	0,248
	18,44	15,92	0,272	
E8	18,71	16,4	0,250	0,244
	19	16,8	0,238	

Conclusions

1. Les résultats du test de l'éponge de contact montrent une diminution sensible de la quantité d'eau absorbée par les enduits de terre lorsque la balle de riz est ajoutée au mélange. En effet, l'enduit terre + balle de riz absorbe jusqu'à 3.5 fois moins d'eau que l'enduit de terre sans ajout de balle de riz. (comparaison E1 / E6 sur surface verticale)
2. La diminution de quantité d'eau absorbée par l'enduit semble être progressive en fonction du nombre de jours de cure humide du mélange. Cependant 2 séries de mesures sur les 12 restituées dans les tableaux ci-dessous ne suivent par cette règle (E4, surface horizontale et E3, surface verticale).
3. Les difficultés de mesures *in situ* peuvent en partie expliquer de tels types « d'anomalies » : les surfaces des enduits ne sont pas toujours homogènes et peuvent présenter plus ou moins d'aspérités en fonction de leur application / la pression exercée sur l'éponge diffère selon si l'on appuie sur le centre ou le pourtour du boitier qui contient l'éponge / L'état hydrique du mélange de terre + balle de riz est variable sur la durée de l'expérimentation (5 jours).
4. Les résultats obtenus avec une proportion de 4 volumes de balle de riz pour 6 volumes de terre sont supérieurs à ceux obtenus pour le mélange traditionnel à base de balle de riz utilisé pour la conservation des vestiges de Sarazm, dont les proportions de balle de riz sont moindres (E7).
5. La paille ajoutée à la terre semble aussi jouer sur la diminution d'eau absorbée par les enduits (E8)
6. De nouveaux tests prenant en compte ces résultats permettraient sans doute d'optimiser l'efficacité de la stabilisation des enduits mis en œuvre pour la conservation de Sarazm



Quantité d'eau absorbée (Wa). Surface horizontale



Quantité d'eau absorbée (Wa). Surface verticale

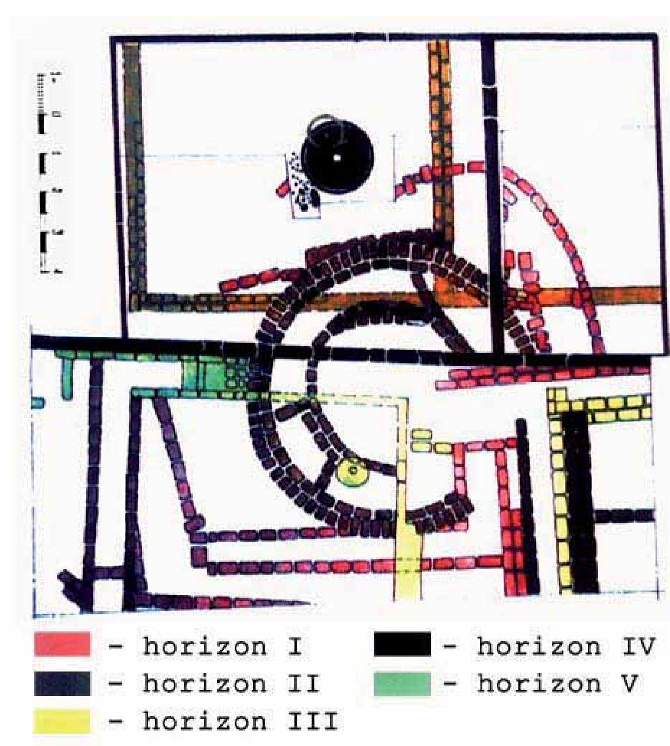
2.1.5. Atelier 3 : reprise de fouille et conservation

Principe : Après plusieurs décennies, une portion d'un secteur fouillé est à nouveau mise au jour et surveillée par un archéologue connaisseur du site, idéalement le directeur des fouilles. Les structures sont mises à nu, leur état de conservation est évalué et une conservation préventive est mise en place.

Protocole :

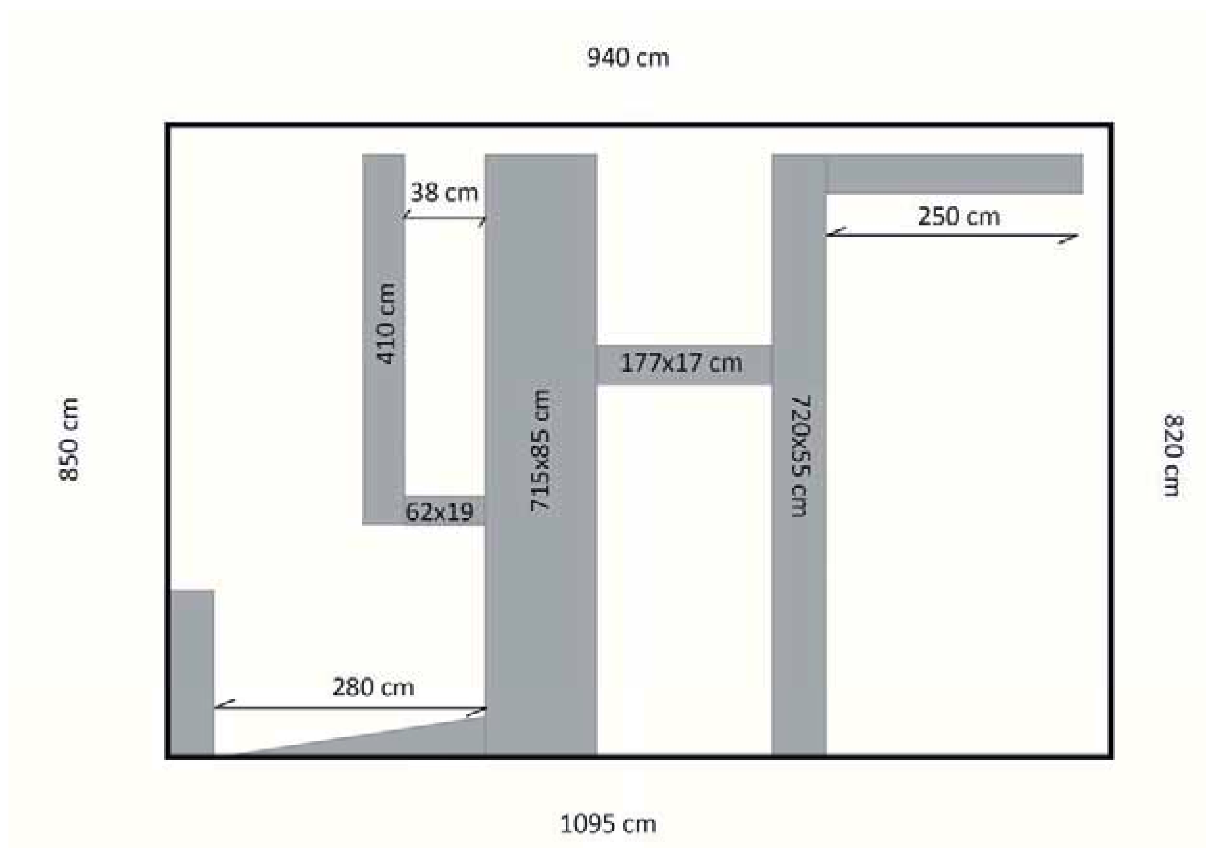
- Choix du secteur en ayant connaissance de toute la documentation liée à la fouille ancienne (plans, rapports, publications) et avec l'archéologue.
- Nettoyage de la zone.
- Recherche des structures anciennes en présence d'un archéologue. Choix de l'arrêt de la fouille selon une période en particulier ou un niveau de sol.
- Choix de la méthode de conservation avec l'archéologue (en fonction de la durée de préservation possible : à court, moyen ou long terme, ou de la volonté de mise en valeur) et mise en œuvre.
- Documentation des différentes étapes dans un rapport, déposé dans les archives du site.



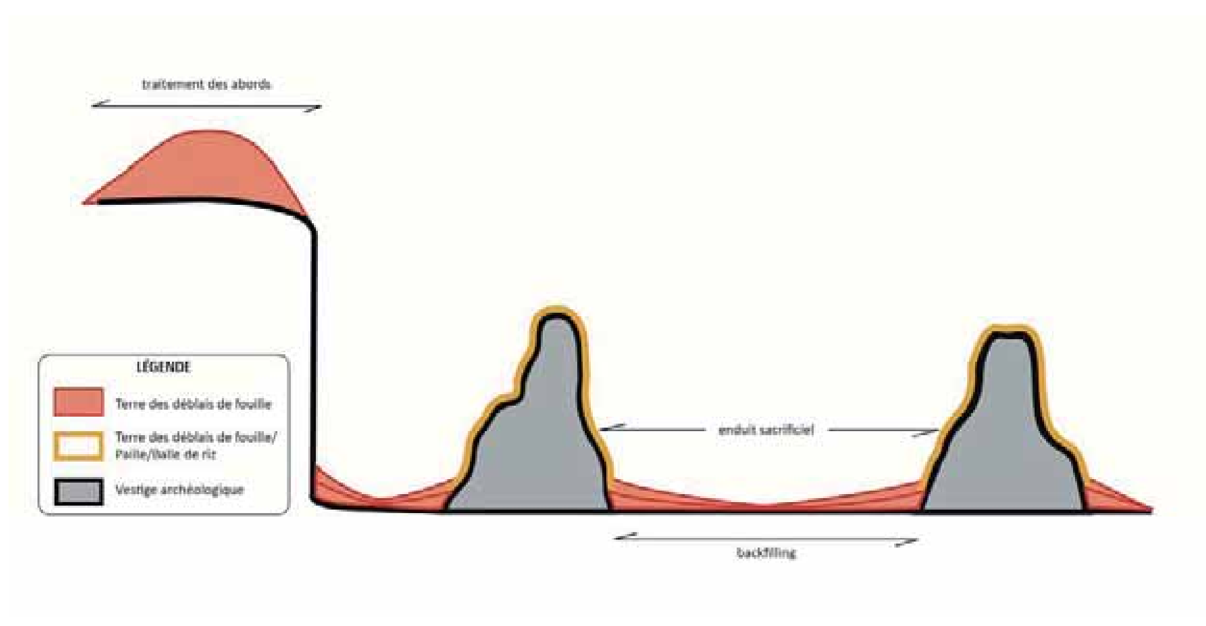


Fouille et conservation d'une zone expérimentale, secteur 5

Nous avons choisi avec Mr Razzokov le secteur 5, au sud des secteurs 11 et 12, pour son intérêt archéologique et sa proximité avec nos autres ateliers. Après quelques heures de nettoyage et une journée de fouilles, nous avons retrouvé les murs dont voici les dimensions prise à la base (voir schéma). Les participants ont pu, outre le fait d'assister à des travaux « archéologiques », être sensibilisés aux mesures de conservation préventive. Les sols ont été recouverts selon la méthode du backfilling, à savoir par le remplissage de fines couches de terre foisonnée, humidifiée puis ratissée avant d'être compactée à l'aide d'une dame. Les murs ont quant à eux été soigneusement dépoussiérés pour assurer une bonne accroche, mouillés puis enduits d'une épaisse couche de mélange (6 volumes de terre des déblais pour 2,5 volumes de paille et 1 de balle de riz). Les hautes températures et les importantes quantités d'eau apportées lors de la mise en œuvre ont contribué à une fissuration de l'enduit au séchage. Une reprise de ces fissures a été effectuée le jour même.



Fouille et conservation d'une zone expérimentale, secteur 5



Fouille et conservation d'une zone expérimentale, secteur 5


1


2


3


4


5


6


7


8

Secteur 5, aperçu des travaux réalisés par étapes



Secteur 5, avant travaux



Secteur 5, après travaux (fouille et conservation préventive)

2.1.6. Atelier 4 : reconstitution de trois autels/foyer


1


2


3


4


5


6


7


8

Secteur 11, aperçu de la reconstitution d'un foyer circulaire par étapes





Secteur 11, après conservation (2012) et installation d'une reconstitution d'un foyer circulaire (2013)

2.2. Suivi du plan de gestion

Un plan de gestion a été réalisé lors du montage du dossier de nomination en 2005 par le «Penjikent Historical and Archaeological reserve, Sarazm » avec l'assistance de CRAterre et la participation de nombreuses parties prenantes et personnes ressources. Ce plan a entre autre permis d'établir un calendrier d'activités pour atteindre cinq objectifs en cinq ans (voir Annexes). Le chapitre suivant décrit les principales avancées relatives à chacun de ces objectifs presque dix ans après leur rédaction. Un suivi de ce plan avait déjà été fait en 2007, à titre comparatif nous pourrons donc apprécier l'évolution des avancées (voir tableau).

- **Objectif 1 : Techniques de conservation**

« Launch a process that will gradually lead to the precise definition of the conservation techniques that suits the requirements of the site and its environment »

  - Une clôture munie de deux portes d'entrée ceinture le site et un gardien a été recruté
  - Depuis 2007, cinq missions ont été effectuées pour améliorer les techniques de conservation du site (voir Rapport activités 2012).
  - Une clôture munie de deux portes d'entrée ceinture le site.
  - Des expérimentations en matière de conservation préventive ont été mise en place sur les secteurs 3; 9; 11 et 16 après une phase de monitoring technique.
  - Des témoins ont été posés afin de mesurer la dégradation des vestiges.
  - Cette mission a permis de faire le suivi des expérimentations et de poursuivre le monitoring technique.
  - Deux personnes viennent deux fois par mois assurer la maintenance de la conservation
  - Des analyses de caractérisation ont été réalisées sur différents échantillons de terre au sein du Laboratoire CRAterre (Grenoble). Les différences de qualité d'argile n'étant pas marquantes et la réalité de terrain ne permettant pas l'acheminement depuis une carrière éloignée, la mise en place d'un laboratoire sur le site a été écartée.
  - Des travaux de restauration des objets archéologiques sont entrepris chaque année par la mission archéologique franco-tadjike.

Recommandations

- Continuer les inspections de monitoring à intervalles régulier en prenant les différents dossiers lors des visites, autant sur les vestiges non préservés que sur ceux qui ont reçu des opérations de conservation préventive.
- Préparer un plan de conservation pour le site
- Assurer la conservation immédiate de tous les vestiges nouvellement exhumés, en utilisant les techniques préventives expérimentées sur le site
- Réparer les toitures endommagées et assurer le maintenance

- **Objectif 2 : Popularité du site**

« Ensure that the site is well known and frequently visited »

- Le site de Sarazm a été inscrit sur la liste du patrimoine mondial de l'UNESCO en 2010. Le long de la route principale (Samarcande-Pendjikent) un panneau signale la présence du site et devant l'entrée, un autre panneau avec le logo de l'UNESCO est clairement visible.
- Une ouverture officielle du site a eu lieu suite à la nomination, en octobre 2010, en présence de 300 personnes.
- Des reportages télévisés sont régulièrement diffusés sur les chaînes nationales
- Huit compagnies touristiques présentes à Pendjikent assurent les visites guidées du site
- La candidature des sites de Pendjikent-Samarcande-Boukhara et ??? (Routes de la Soie) au Patrimoine mondial de l'UNESCO pourrait grandement favoriser la venue de touristes étrangers sur le site de Sarazm si elle est retenue, et l'inclut dans l'ensemble des sites de la vallée du Zerafshan. Mr Razzokov, archéologue directeur du site a également été nommé directeur de Pendjikent.
- Le site internet est inaccessible depuis 2011, une nouvelle version devrait être mise en ligne en 2014
- Des panneaux expliquent sur le site les différents vestiges retrouvés et son importance pour la région au Chalcolithique.
- Lors des opérations de conservation préventive, les abords des zones de fouille ont été stabilisés et améliorés. Notamment, des buttes de terre ont été aménagées pour avoir une vue plongeante sur les vestiges.
- Une reconstitution d'un autel/foyer a été faite et installée lors de cette mission, elle permet d'avoir une bonne visibilité de l'objet ainsi que de sa fonction, tout en protégeant l'original.
- La route menant de Pendjikent à la frontière ouzbèke est en cours de réfection ce qui améliorera l'aspect du site et l'impression des visiteurs.
- La fermeture de la frontière ouzbèke a considérablement affecté la fréquentation du site par les touristes étrangers.
- Les écoles viennent visiter le site.
- La participation active de Mr Razzokov, aux visites guidées améliore grandement l'impression des visiteurs, locaux ou étrangers, en parallèle des guides ayant été formés.
- Les objets archéologiques de Sarazm sont répartis dans quatre musées différents : sur le site, à Pendjikent et dans deux autres à Dushanbe. L'aggrandissement du musée de site ne semble plus nécessaire.

<u>Recommandations</u>

- Continuer à encourager le tourisme local en faisant venir régulièrement des écoles
- Continuer à améliorer l'aménagement des abords des fouilles pour une meilleure visibilité
- Appuyer les reconstitutions d'autel/foyer par des panneaux documentés
- Organiser un ou plusieurs circuits de visite
- Valoriser le site par sa visibilité sur Internet

- **Objectif 3 : Auto-financement du site**

« Ensure revenue generation at the site so that conservation costs can be covered and gradual improvements of the site made »

- De nombreux étudiants de Pendjikent et Dushanbe viennent assister à des visites spécialisées sur le site.
- Des dépliants ont été distribués aux visiteurs du site en 2010; 2011 et 2012
- La reconstitution de l'autel/foyer effectué lors de cette mission constitue une reproduction fidèle de l'objet archéologique d'origine. Un des éléments a été positionné sur le site, au-dessus de l'original, deux autres modèles sont stockés à la base archéologique pour être installés dans le musée de site (voir « Atelier 4 »).

Recommandations

- Installer un kiosque d'entrée avec des tickets payants et créer un emploi de guide, responsable du kiosque d'entrée
- Produire du matériel promotionnel, de l'artisanat et des souvenirs pouvant être vendus au kiosque ou dans un magasin attenant
- Proposer des partenariats financiers avec les compagnies touristiques
- Proposer des reconstitutions d'autres objets emblématiques de Sarazm

- **Objectif 4 : Documentation**

« Finalize the organization of the documentation and start enriching the existing »

- Le site est régulièrement documenté par une couverture photographique lors des différentes missions, une copie est donnée au directeur du site.
- Une mission franco-tadjike a été recréée suite à la nomination du site au Patrimoine mondial de l'UNESCO, des fouilles ont lieu chaque année.
- Les missions sont organisées en étroite collaboration avec l'équipe archéologique tadjike (Mr. Razzokov), l'équipe franco-tadjike (Mr. Francfort et Mme Brunet) et les institutions locales (Instituts de Pendjikent et de Dushanbe).
- Les rapports de travaux effectués par les partenaires internationaux sont remis au directeur du site après chaque mission, avec un résumé en anglais ou en russe.
- Une prospection géomagnétique a eu lieu pour permettre une meilleure localisation des fouilles archéologiques.
- Une carte archéologique des sites du Tadjikistan est en cours de réalisation par les autorités tadjikes, elle devrait paraître prochainement.

Recommandations

- Poursuivre les efforts engagés pour l'inventaire et le stockage des artéfacts

- **Objectif 5 : Formation**

« Reinforce the capacities of the Historical and Archaeological Reserve of Sarazm »

- De nouveaux ordinateurs ont été achetés.
- Un gardien a été embauché.

- Les guides des compagnies touristiques sont formés avant et après chaque saison (avril et octobre) par des séminaires présentant les nouvelles recherches archéologiques.
- Des artisans des villages autour de Sarazm ont bénéficié de formations spécialisées sur la conservation des vestiges.
- Des étudiants de l'Université de Pendjikent ont participé durant cette mission à une formation de sensibilisation des techniques de conservation.
- La nomination du site au PM a renforcé les partenariats nationaux (création d'un nouveau musée à Dushanbe avec des artéfacts de Sarazm) et internationaux (Institut d'archéologie russe, Musée de l'Ermitage, CRAterre, CNRS …).

Recommandations

- Agrandir le musée du site ou transférer tous les artéfacts dans les différents musées du pays
- Poursuivre la recherche de partenariats internationaux

Objectifs	Activités	Constat 2007	Constat 2013
Obj. 1: Techniques de conservation	Clôture et gardiens	Achat de 2km de barrières	Site clôturé, un gardien embauché
	Protection des vestiges	Pose de 2 nouvelles couvertures	Nombreuses opérations de conservation préventive
	Suivi des vestiges	Mise en place du monitoring technique	Suivi du monitoring technique, maintenance deux fois par mois
	Expérimentations sur les structures	Mise en place du monitoring technique	Suivi du monitoring technique
	Laboratoire	-	Après analyses des terres au Laboratoire CRAterre, ne semble plus nécessaire
	Expérimentations sur les objets	-	Conservation des objets par la mission archéologique franco-tadjike
Obj. 2: Popularité du site	Ouverture officielle	-	En octobre 2010
	Relais médiatique	Régulièrement assuré par Mr Razzokov	Diffusion régulière sur les chaînes nationales
	Sensibilisation des tours opérators	Chaque saison	Chaque saison
	Intégration avec d'autres sites de la vallée du Zerafshan	-	Candidature des Routes de la Soie au PM. Mr Razzokov directeur de Pendjikent
	Site internet	En révision	En révision, prévu pour 2014
	Information des éditeurs de guide	?	?
	Evènement pour le 5000e anniversaire et la nomination UNESCO	-	-
	Amélioration de l'aspect du site	-	Abords des fouilles, route Pendjikent/Samarcande
	Amélioration de l'impression des visiteurs	-	Panneaux, guides, écoles, reconstitution autel/foyer, quelques visites guidées par Mr Razzokov
	Etude de l'agrandissement du musée de site	-	Objets répartis dans 4 musées, ne semble plus nécessaire
Obj. 3: Auto-financement	Tarifs d'entrée	-	-
	Visites spécialisées	-	Etudiants et écoles

de la conservation	Produits dérivés	-	Dépliants distribués de 2010 à 2012
	Magasin d'artisanat/ souvenirs	-	-
	Nouveaux services (restauration)	-	-
	Reproduction d'objets archéologiques	-	autel/foyer
Obj. 4: Documentation	Inventaire des objets	En cours	En cours
	Organisation et enrichissement de la base photographique	-	Effectué à chaque mission avec copie au directeur
	Fouilles archéologiques localisées	-	Mission franco-tadjike
	Traçabilité des travaux de conservation	?	
	Carte archéologique	-	En cours
Obj. 5: Renforcement des capacités de la Réserve	Emploi d'un informaticien	Oui	Oui
	Equipement informatique et bureau de documentation	Oui	5 ordinateurs
	Emploi de gardiens et gestionnaire de caisse	-	1 gardien
	Formation de guides spécialisés	Chaque saison	Deux fois par saison
	Formation d'artisans locaux à la conservation	-	Oui
	Recherche de partenariats nationaux	Institut d'Histoire	Universités
	Recherche de partenariats internationaux	CRAterre	Ermitage et Institut d'archéologie russe; CNRS

2.3. Suivi du monitoring technique

Nous avons entrepris une évaluation des travaux expérimentaux et préventifs réalisés en 2012, lors des missions de juin et septembre (cf. Sarazm, rapport annuel d'activités 2012, D. Gandreau-A. Razzokov), sur les secteurs 3; 9; 11 et 16, afin de stabiliser l'érosion dans l'attente de la résolution des multiples causes de dégradation. Nous avons également repris la typologie des vestiges effectuée à partir de la conservation pratiquée pour effectuer un monitoring global, et nous y avons ajouté un groupe complémentaire.

2.3.1. Secteur 3 (juin 2012, groupe B)

La structure protégée est un grenier monumental mis au jour lors des premières fouilles du site, à la fin des années 1970. Les actions de conservation se sont limitées à la pose d'une couverture une vingtaine d'années plus tard, en 2005.
Le monitoring que nous avons effectué ici intervient après une année entière d'exposition.



- **Monitoring**
    - Bonne tenue des enduits et des comblements
    - Peu de végétation, concentrée à l'ouest
    - Peu de trous d'animaux en plus
    - Quelques zones recevant la pluie (goutte à goutte)
    - Léger effet cuvette dans certaines pièces
    - Légers décollements de la couche d'enduit sacrificiel
    - Effritements des tas de déblais positionnés en dehors des limites de fouille

- **Recommandations**
    - Reprise des sols par le renforcement du « backfilling »
    - Amélioration de la jonction entre le support et la couche sacrificielle (plus soigné)
    - Nettoyage des végétaux par pulvérisation de désherbant
    - Puisard dans l'angle sud-est
    - Reprise des pourtours de la fouille (bermes)
    - Réparation de la toiture

2.3.2. Secteur 9 (juin 2012, groupe B et C)

La structure protégée est une zone d'habitat aménagée de plusieurs autels/foyers ainsi que d'un grand four de potier, unique en son genre. Plusieurs campagnes de fouilles ont eu lieu : entre 1990 et 1994, en 2001-2002 ainsi qu'en 2011-2012. Les actions de conservation se sont limitées au ré-enfouissement des autels/foyers et du four en 2001, puis à la pose d'une couverture en 2005.
Le monitoring que nous avons effectué ici intervient après une année entière d'exposition.



- **Monitoring**
    - Bonne tenue des comblements (trous d'animaux)
    - Peu de trous d'animaux en plus
    - Bonne tenue du ré-enfouissement du four
    - Quelques zones recevant la pluie (goutte à goutte)
    - Beaucoup de végétation, concentrée au sud et à l'ouest, proche du four
    - Vestiges conservés sur peu de hauteur, souffrent de légères craquelures
    - Effritements des tas de déblais positionnés en dehors des limites de fouille
- **Recommandations**
    - Nettoyage des végétaux par pulvérisation de désherbant
    - Reprise des pourtours de la fouille (bermes)
    - Réparation de la toiture
    - Déplacement du canal d'irrigation

2.3.3. Secteur 11 (octobre 2012, groupe B et C)

La structure protégée est probablement un complexe architectural monumental aménagé de plusieurs autels/foyers. Les campagnes de fouilles se sont déroulées en 1992-1993 et entre 2003 et 2007. Les actions de conservation se sont limitées à la pose d'une couverture en 2005 et au ré-enfouissement des autels/foyers.
Le monitoring que nous avons effectué ici intervient donc après neuf mois d'exposition.



- **Monitoring**
    - Très bonne tenue des enduits et comblements (pas de patine)
    - Peu de trous d'animaux en plus
    - Très bonne tenue des sols et des bases de murs (pas d'accumulation de dépôts)
    - Légers décollements de la couche d'enduit sacrificiel
    - Aucune trace de végétation
    - Bonne tenue des abords de la zone de fouille
    - Murs intérieurs d'une des pièces endommagés et creusement en base de mur

- **Recommandations**
    - Amélioration de la jonction entre le support et la couche sacrificielle (plus soigné)
    - « Backfilling » de la pièce endommagée et comblements en base de mur
    - Amélioration du rendu esthétique (ajout de briques pour plus d'homogénéité)

2.3.4. Secteur 16 (octobre 2012, groupe E)

Les structures protégées font partie d'une zone d'habitat. La fouille a eu lieu en 2012 sous la direction de la mission franco-tadjike. Le secteur ne bénéficie pas d'une couverture mais a fait l'objet d'une conservation préventive axée sur la rapidité d'exécution et l'économie financière.
Le monitoring que nous avons effectué ici intervient donc après neuf mois d'exposition.



- **Monitoring**
  - Bonne tenue des enduits sacrificiels
  - Léger effritement des arases matérialisé par des dépôts en base de mur
  - Peu de végétation
  - Bonne tenue des sols
- **Recommandations**
  - Amélioration de la gestion des déblais (pour l'esthétique et le drainage)
  - Vérification de l'état de conservation des vestiges après une nouvelle fouille

2.3.5 Monitoring des autres secteurs

Groupe A : couverture puis fouille

– Secteur 12

Ce secteur a été fouillé en 2005 après l'installation de la couverture et sans autre action de conservation.

La zone fouillée est propre, assez bien préservée, sans présence d'humidité. Il semble y avoir peu de dégradations. La lente érosion est peu visible (comparativement au monitoring des années précédentes) mais elle se manifeste au niveau des arêtes en partie haute par des effritements et des craquelures. Les vestiges semblent souffrir de l'alternance gel/dégel ainsi que de l'action du vent. Les abords de la zone de fouille sont encombrés de tas de déblais, du fait des travaux archéologiques toujours en cours.

– Secteur 13

Ce secteur correspond à un sondage (réalisé après la pose de la couverture) qui pourrait être étendu car toute la zone couverte n'a pas été fouillée. Peu de résultats ont été obtenus, ce qui n'a pas encouragé la préservation.

La zone est propre et sans présence d'humidité, mais les structures dégagées sont très dégradées et difficilement interprétables (même du temps de leur découverte). Le secteur comporte peu d'intérêt pour les visiteurs.

Recommandations

- Continuer le suivi de l'état de dégradation des vestiges du secteur 12
- Proposer des solutions des conservation préventive pour le secteur 12 et consolider les abords
- Déplacer la toiture du secteur 13 vers une zone plus importante, déjà fouillée ou repérée par la prospection géomagnétique

Groupe B : fouilles puis couverture

(voir secteurs 3; 9 et 11 dans « suivi du monitoring technique »)

Groupe C : fouilles puis ré-enfouissement

– Secteur 5

Cette zone a fait l'objet de fouilles archéologiques au début des années 1980, dont les structures dégagées ont été en partie ré-enfouies par de la terre foisonnée.

Les travaux de l'atelier 3 que nous avons mené lors de cette mission nous ont permis de constater l'état de dégradation des vestiges après 30 ans d'enfouissement. L'érosion est forte et homogène en partie haute des murs, en forme de triangle, et s'accentue par un creusement en partie médiane. Ce sillon peut être lié au moment de la destruction du bâtiment ou à la fouille, mais pas à son ré-enfouissement. En base de mur, l'érosion est moins forte, on retrouve plus facilement les faces des briques, parfois même un morceau d'enduit. Bien que l'apparence des murs ne nous donne à voir que des noyaux des structures originelles, l'état de conservation global est bon. La hauteur maximale de mur conservé est d'environ un mètre, ce qui est assez remarquable pour des structures aussi anciennes.

Recommandations

- Choisir d'autres secteurs à mettre en valeur et y appliquer le procédé de reprise de fouille pour conservation (voir « Atelier 3 »)
- S'assurer de la présence de documentation ou d'un archéologue spécialiste du site avant d'engager la reprise des fouilles
- Bien documenter les actions menées sur le secteur et remettre un exemplaire du rapport aux autorités responsables des archives du site

Groupe D : aucune protection

La plupart des autres secteurs (1; 2; 4; 6; 7; 8; 10; 15) correspondent aujourd'hui à des zones envahies par la végétation et les animaux domestiques. L'état de dégradation est avancé mais stable.

Recommandations

- Choisir des secteurs à mettre en valeur et y appliquer le procédé de reprise de fouille pour conservation (voir « Atelier 3 » et recommandations Groupe C)
- Ré-enfouir le secteur 15, profond sondage pouvant être dangereux pour la circulation sur le site
- Préférer le ré-enfouissement des structures à l'absence de protection

Groupe E : fouille et conservation préventive

Au vu des actions menées en 2012 et 2013, en particulier sur les secteurs 16 et 5, nous proposons un nouveau groupe de type de conservation. Ce groupe E correspond à une fouille ou reprise de fouille d'un secteur suivie immédiatement d'une conservation préventive. Les actions sont encore à l'état expérimental et nécessitent un suivi régulier pour constater leur efficacité dans le temps. Elles ont été initiées grâce au partenariat avec la mission archéologique franco-tadjike.

Recommandations
(voir suivi du monitoring technique pour le secteur 16 et les recommandations du groupe C pour le secteur 5)

Tableau récapitulatif de l'état de dégradation des secteurs de fouille de Sarazm

Groupe	Secteur	2007	2012	2013
Groupe A: Couverture puis fouilles	12	Bonne conservation	Bonne conservation	Érosion lente
	13	Bonne conservation	Bonne conservation	Dégradation moyenne
Groupe B: Fouilles puis couverture	03	Dégradation moyenne	Actions de prévention	Bonne conservation
	09	Dégradation moyenne	Actions de prévention	Érosion lente
	11	Dégradation moyenne	Actions de prévention	Bonne conservation
Groupe C: Fouilles puis ré-enfouissement	04	Dégradation élevée	Dégradation stabilisée	Dégradation stabilisée
	05	Dégradation élevée	Dégradation stabilisée	Actions de prévention
	06	À vérifier	Dégradation stabilisée	Dégradation stabilisée
	09	Dégradation moyenne	Actions de prévention	Érosion lente
	11	Dégradation moyenne	Actions de prévention	Bonne conservation
	14	-	?	?
Groupe D: Aucune protection	01	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	02	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	04	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	05	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	06	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	07	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	08	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	10	Dégradation élevée	Dégradation élevée	Dégradation élevée
	15	-	-	Dégradation élevée
	Entre 11 et 12	-	-	Dégradation moyenne
Groupe E: Fouille et conservation préventive	16	-	Actions de prévention	Bonne conservation
	05	-	-	Actions de prévention

3- Annexes

ANNEXE 1 :
Déroulement de la mission de juin 2013

Mercredi 12 juin
- Vols Lyon (DG) et Paris (CS) / Douchanbe, avec Turkish Airline via Istanbul

Jeudi 13 juin
- Trajet Douchanbe – Pendjikent en voiture
- Visite du site

Vendredi 14 juin
- Visite à l'Université régionale de Pendjikent, rencontre du Directeur.
- Visite du Musée Rudaki (CS)
- Deuxième visite du site, début du suivi du monitoring technique (secteurs 5-11-12-13).

Samedi 15 juin
- Suivi du plan de gestion
- Préparation de la formation

Dimanche 16 juin
- Suivi du plan de gestion
- Finalisation du monitoring technique
- Préparation de la formation

Lundi 17 juin
- Formation sur site

Mardi 18 juin
- Formation sur site

Mercredi 19 juin
- Formation sur site

Jeudi 20 juin
- Formation sur site

Vendredi 21 juin
- Formation sur site

Samedi 22 juin
- Formation sur site

Dimanche 23 juin
- Collecte d'informations sur le site de Pendjikent (visite du site)
- Rapport

Lundi 24 juin
- Conférence à l'Université régionale de Pendjikent
- Rapport

Mardi 25 juin
- Trajet Pendjikent - Douchanbe en voiture (via le lac de montagne Iskandar Kul)
- Dépôt d'une reconstitution de foyer à l'académie des sciences. Rencontre avec R. Massov, directeur

Mercredi 26 juin
- Visite du musée national d'archéologie et ethnologie. Debriefing avec Saïdmurod Bobomulloev, directeur
- Visite du musée national Musée national du Tadjikistan avec Mr. Abduvali Sharipov, directeur
- Réunion à la Commission nationale de l'UNESCO à Douchanbe avec Bahodour Ramazonov
- Rapport

Jeudi 27 juin
- Vol Douchanbe /Lyon (DG) et Paris (CS), avec Turkish Airline via Istanbul

ANNEXE 2 :
Extrait du plan de gestion 2006-2010, Part II, pp. 53 à 58

SARAZM IN 2020

Sarazm is recognized as the place where modern Tajikistan has its roots. As such, the site receives a very special attention by the national, regional and local authorities and is properly managed so that it can play its very important commemorative and educational roles.

In that respect, the site continues to be subject to archaeological research undertaken by both Tadjik and international experts. The researches allow better knowledge and understanding of Sarazm at its different periods and are carried out in such a way that the findings are well preserved so that visitors can actually have a good vision, perception and understanding of the remains. Regular monitoring of the remains is in place so that they can be well preserved to the benefit of present and future generations.

In continuation with the initial discovery made by Achurali Taïlonov, the populations of the nearby villages, Sahribnazar and Avazali, make a substantial contribution to the researches through a very positive collaboration with the archaeologists. They are proud of their contribution as well as of the important sacrifice that they have made through stopping agricultural activities at the site.

With its inscription on the World Heritage List, the site is now known to the overall international community. With the newly built tunnel, access from Dushanbe is also easier. In these conditions, the number of visitors per year has substantially progressed and is constantly increasing. New facilities have been established to receive them in the best way and make sure that their huge number is not becoming a threat to the remains.

There are several covered spaces where remains are visible, just as the archeologists discovered them, each of them presenting more specifically a period of occupation and/or a specific aspect of the site. In order to help visitors understand the site, a museum has been built. It present collections of artifacts found at the site. It also presents the lifestyles and restitutions full size of the habitat at the time of the people at the different periods of occupation of the site.

Sarazm has become a model of integrated conservation of an archaeological site located in a leaving landscape. Its conservation and management takes into account all concerns and interests of the various stakeholders, including decision makers, archaeologists, conservators, visitors and the local population.

The 15 other archaeological sites which are located nearby Sarazm have been declared “national monuments”. They are now protected by a clearly defined buffer zone and no harmful activity is being carried out at proximity. These sites can now be gradually taken care of with implementing simultaneously archaeological researches, conservation and presentation activities, making the area even more interesting for visitors as they can find there a complete Archaeological complex that illustrates the evolution of the people in the area over a very long period of time.

3. SWOT ANALYSIS AND KEY ISSUES

3.1. Strengths

. Unique site
. Strong government support
. Regular funding
. Skilled archeologists (3)
. Delimitated area
. Partnership with local population
. Existing base
. Small museum
. Inventory system

3.2. Weaknesses

. No laboratory for material analysis and conservation of artifacts
. No precise monitoring procedures and schedule
. No professional / trained restorator (objects and architecture)
. Inventory system is not fully operational (passportization)
. No computer
. Limited promotion
. No booklets available
. Limited infrastructure for receiving tourists
. Electricity lines
. Canal
. Lack of documentation published

3.3. Threats

. Presence of cattle
. Climatic conditions (rain, snow, frost)
. Regular deterioration of artifacts even when they are stored properly
. Growing of grass on the remains
. Birds nests
. Belletes, rats, snakes, lizards
. Canals

3.4. Opportunities

. Continuous support of government
. Close contact with population
. Funding for fence is on the point to be given
. Small guards houses at two locations ‘Entry and North West corner)
. Promotion
.Sensitization programmes (radio, television, press, educational programmes,,…)
. Official opening to tourism
. Web site
. Constant contacts with tourism operators

. Generation of revenue by providing services to tourists (Booklets postcards, souvenirs, copies of artifacts, Catalogues,…)
. Tunnel on Dushanbe road
. Inscription to World Heritage
. Possible technical support from UNESCO and other international sources
. Many other sites are around, archaeology, historical monuments, museums landscapes,…, picturesque places
. Improvement of visitors' experience
. Removal of electricity lines
. Planting few trees around
. International cooperation

3.5. Key areas and priorities

3.5.1. Conservation of structures and artifacts

There is a need to better take stock and understand the threats, processes of decay, and possible restoration techniques of both the remains of structures and artifacts, that requires
. the definition and setting up of monitoring procedures and
. to have at disposal (on permanent or temporary basis) the equipment and skills for undertaking the monitoring activities
. to identify and test the validity of possible conservation techniques

3.5.2. Promotion

It is whished that the site would be well visited both for making it useful (information, education) and generating revenue that can in turn be used to gradually improve the state of conservation of the site.
Towards that end, it is hoped that the nomination to the World Heritage will be successful, but numerous activities needs to be launched, including :
. Sensitization programmes (radio, television, press, educational programmes,,,…)
. Official opening to tourism and Constant contacts with tourism operators
. Creation of a Web site
. Preparation of booklets, postcards, souvenirs, copies of artifacts, Catalogues,…)
It would also be good to better use the potential that the upper Zaravshan valley presents with its many other possible attractions including, archaeological sites, historical monuments, museums, mountainous landscapes, and picturesque places.

3.5.3. Documentation

A special focus needs to be made on rendering operational the inventory (passportization) system.
All archaeological sites which are located around Sarzam have to be clearly mapped.
All activities (archaeology, conservation,…) at the site will be documented in detail

3.5.4. Site protection

The proposed zoning system and its attached rules for the uses of the different zones needs to be finalized and established. When this done, the site will be fenced.

Based on the map of archaeological sites, zones where agricultural / construction / public works assets should not be implemented need to be clearly identified on the land use map, and also on the ground with boundary stones.

3.5.5. Visitor's experience

The site is already providing a good level of experience but that can probably be easily improved through training of guides, presentation panels, excavations on-going.
Other possible improvements are with the cleanliness of the site and making sure that foreign elements don't perturbate the view of the site and the view from the site so as to keep visitors concentration. (electricity lines, Planting few trees around)

3.5.6. Cooperation

If the Government of Tajikistan is ready to continue to support the archaeological base of Sarazm, the team in charge whishes to get technical support from UNESCO and other international sources.

4 - OBJECTIVES FOR THE 5 YEARS PLAN

Objective 1: Launch a process that will gradually lead to the precise definition of the conservation techniques that suits the requirements of the site and its environment

Objective 2: Ensure that the site is well known and frequently visited

Objective 3: Ensure revenue generation at the site so that conservation costs can be covered and gradual improvements of the site made

Objective 4: Finalize the organization of the documentation and start enriching the existing

Objective 5: Reinforce the capacities of the Historical and Archaeological Reserve of Sarazm

5 - STRATEGIES AND INDICATORS OF SUCCES

Objective 1: Launch a process that will gradually lead to the precise definition of the conservation techniques that suits the requirements of the site and its environment.

1.1. Erect fence around core zone and engage guards (2)
1.2. Finalize the protection of the archeological remains, (gradual complete backfilling of uncovered structures)
1.3. Establish a regular monitoring process for the archaeological remains
1.4. Implement a first set of sample conservation techniques (structures)
1.5. Establish a basic laboratory
1.6. Implement a first set of sample conservation techniques (artifacts)

Indicators of success :
. % of non roofed excavations backfilled
. fence erected
. monitoring (schedule, frequency)
. operational laboratory equipment
. nb. of samples of conservation techniques

Objective 2: Ensure that the site is well known and frequently visited

2.1. Organize an official opening of the site
2.2. Ensure that sensitization/information programme are delivered by the media (radio, television, press)
2.3. Organize information sessions with the tour operators
2.4. Explore potential of the site within a possible cluster of other cultural and natural sites within the Zaravshan valley
2.5. Creation of a web site
2.6. Information sent to visitor's guide editors.
2.7. Organize a huge event for both the 5,000 years jubilee and inscription to the World heritage List
2.8. Gradually improve site aspect (cleanliness, removal of electricity lines, planting trees in front of houses around the site,…)
2.9. Gradually improve visitors' experience (training of guides, presentation panels, site maps,…)
2.10. Study the possibility to construct a larger site museum

Indicators of success :
. activities organized
. nb of tour operators bringing visitors to the site
. nb of registered visitors (entry fees collected)
. site aspect (activities undertaken / visitors satisfaction)
. visitors satisfaction (questionnaires distributed by the end of the visit)
. a project for a larger site museum has been prepared and approved

Objective 3: Ensure revenue generation at the site so that conservation costs can be covered and gradual improvements of the site made

3.1. Set-up entry fee and collection mechanism (entry fee, photo, video permits)
3.2. Organize specific visits (high level) with archaeologists
3.3. Preparation of booklets, postcards, catalogues

3.4. Organize a souvenir shop with local crafts
3.5. Explore the possibility to prepare copies of artifacts for sale

Indicators of success :
. revenue collecting organized
. nb of specialized visits available; nb of clients per activity
. nb of derived products available (types), quantities sold
. revenues at the souvenir shop
. perspectives for selling copies of artifacts

Objective 4: Finalize the organization of the documentation and start enriching the existing

4.1. Finalize the work already done on the passportization of artifacts (inventory)
4.2. Organize the photographic documentation, and prepare for its enrichment
4.3. Carry out archaeological research at very specific locations (under protective roofs, partnerships with the local population, or provided there is immediate backfilling)
4.4. Ensure proper documentation of all conservation works made at the site
4.5. Map and document all archaeological sites around Sarazm.

Indicators of success :
. progress made to establish passports for artifacts,
. progress made to have passports in electronic form
. nb of pictures identified, numbered and properly stored
. archaeological reports, excavations backfilled, Nb of researches carried out in partnership with the population
. reports on works done including before, during and after works
. nb of sites identified, nb of sites mapped, nb of sites delimited

Objective 5 : Reinforce the capacities of the Historical and Archaeological Reserve of Sarazm

5.1. Employ a person with computer skills, mainly responsible for the inventory and documentation
5.2. Acquire computer equipments and install a documentation office at the archaeological base
5.3. Employ two guards and an "entry fee collector" - accountant
5.4. Provide training to base staff for the provision of special guided tours.
5.5. Provide training to local artisans (basic conservation techniques)
5.6. Explore possibilities to establish partnership at the national level
5.7. Explore possibilities to establish partnership at the international level

Indicators of success :
. new personnel employed,
. documentation office in function
. qualification of the new persons employed / needs
. nb of tourists guide trained / operational
. nb of artisans trained / quality of the achievements
. partnerships established at the local and national levels
. partnerships established at the international level

ANNEXE 3 :
Tableau récapitulatif des travaux effectués à Sarazm

Sec-teur	Années de fouille	Trouvailles	Conservation	Groupe
1	1976-1978	Habitat	-	D
2	1976-1983	Habitat, four potier, beaucoup de matériel	-	D
3	1976-1982	Grenier monumental	Couverture en 2005 Expérimentations 2012	B
4	1977-1994	Bâtiment religieux, zone funéraire « Dame de Sarazm »	Tombes ré-enfouies en 1994 et 2012, matériel dans 4 musées différents	C - D
5	1982-1985	Bâtiment religieux circulaire ; architecture monumentale	Ré-enfouissement partiel après fouille Expérimentations 2013	C - D
6	1986-1990	Habitat, travail du gypse, four potier	Ré-enfouissement partiel après fouille	C - D
7	1984-1994 (Français)	(voir publications françaises)	-	D
8	1986-1987	Sondage	-	D
9	1990-1994 2001-2002 2011-2012 (F. Razzokov)	Architecture monumentale période IV, four potier, autels/foyers. Habitat période III.	Fours et autels ré-enfouis en 2001, couverture en 2005. Expérimentations 2012	B - C
10	1993	Sondage	-	D
11	1992-1993 / 2003-2007	Temple, beaucoup de matériel	Base sde mur ré-enfouies après fouilles. Couverture en 2005. Expérimentations 2012 et 2013	B - C
12	2005-2012	Complexe religieux, architecture monumentale sur trois périodes, peu de matériel	Couverture en 2005. Expérimentations 2013	A
13	1985 2006-2007	Sondage période IV, peu d'architecture	Couverture en 2005	A
14	2011 (Français)	Habitat, beaucoup de matériel	Tout ré-enfouis après fouilles	C
15	2012 (Français)	Sondage, beaucoup os	-	D
16	2012	Habitat	Expérimentations 2012	E
Entre 11 et 12	2012 (F. Razzokov)	Sondage. Murs trois périodes	- (à agrandir)	D

ANNEXE 4 :
PPT présenté à l'Université Régionale de Pendjikent


















état de conservation
Groupe A : zone protégée par une couverture métallique puis fouillée

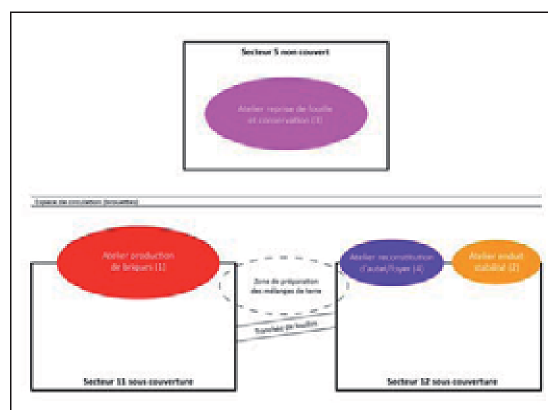

état de conservation
Groupe B : Structures fouillées puis protégées par une couverture métallique


état de conservation
Groupe B : Structures fouillées puis protégées par une couverture métallique


état de conservation
Groupe C : Structures recouvertes de terre après fouilles


état de conservation
Groupe C : Structures recouvertes de terre après fouilles


état de conservation
Groupe D : Structures laissées sans protection


Secteur 5 non couvert
Atelier reprise de fouille et conservation (3)
Atelier production de briques (1)
Zone de préparation des mélanges de terre
Atelier reconstitution d'autel/foyer (4)
Atelier enduit stabilisé (2)
Secteur 11 sous couverture
Secteur 12 sous couverture


ATELIER REPRISE DE FOUILLE ET CONSERVATION

ATELIER REPRISE DE FOUILLE ET CONSERVATION



ATELIER REPRISE DE FOUILLE ET CONSERVATION



ATELIER REPRISE DE FOUILLE ET CONSERVATION



ATELIER REPRISE DE FOUILLE ET CONSERVATION



ATELIER FABRICATION DES BRIQUES CRUES



ATELIER TEST DE L'ÉPONGE DE CONTACT



ATELIER RECONSTITUTION D'UN AUTEL/FOYER



ATELIER RECONSTITUTION D'UN AUTEL/FOYER



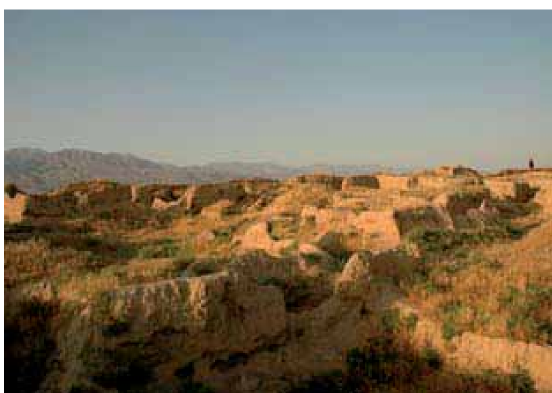
ANNEXE 5 :
Collecte d'informations sur le site de Pendjikent



(photo novembre 2012, ©David Gandreau)



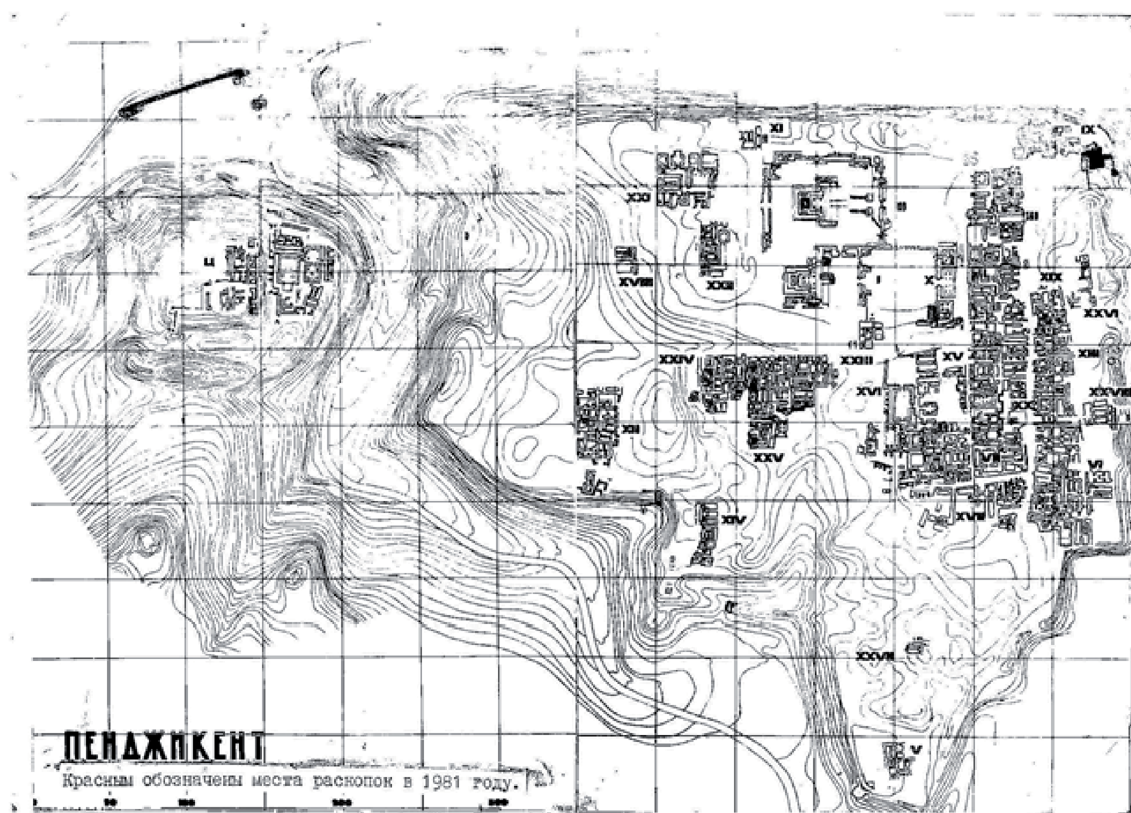





(photos juin 2013, © Chamsia Sadozaï et David Gandreau)



Vue aérienne du site de Pendjikent en cours de fouilles ©? - ?



Plan de localisation des fouilles de Pendjikent ©? - 1981

EXTRAIT DE *ENCYCLOPÆDIA IRANICA* , ÉCRIT PAR B. I. MARSHAK
http://www.iranicaonline.org/articles/panjikant (Last Updated: July 20, 2002)

PANJIKANT
(Sogd. Pancyknδ), a Sogdian city, the ruins of which are located in the southern periphery of the present-day city of Panjakent in western Tajikistan. The systematic archeological excavations show that this city, situated on the rim of a high terrace overlooking a fertile, well-irrigated valley, was founded in the 5th century C.E. and was inhabited until the 770s.

Location and early history. At the beginning of the 8th century Panjikant was the main settlement of the Panč district, a fact reflected in its name. Some scholars hold that Panjikant was also known as Bo-xi-te (Ma 1987; Yoshida 1993, p. 254), and consider it to be identical with the capital of the principality of Māymurḡ, mentioned by that name in Chinese histories from the Tang period, and situated to the south or southeast of Samarqand. It should be noted, however, that Panjikant is located about sixty km to the east of Samarqand, while the capital of Māymurḡ was about 100 *li* to the southeast (or south) of it. Since one *li* is equivalent to 500 m, the distance seems to be almost the same. Nevertheless, in speaking of Central Asia, the Chinese authors might have translated as *li* a local measurement, equal roughly to 300 m. Thus, Xuan Zang, who visited Samarqand (Afrāsiāb) writes that the perimeter of the city walls was twenty *li*, but the actual perimeter is six rather than ten km. The same traveler describes Māymurḡ of his time (7th c.) as being extensive from north to south, and rather narrow from east to west. Māymurḡ of this description could not possibly have encompassed Panjikant (Staviskiĭ 1959, p. 85). In fact the only mention of Bo-xi-te dates from the Tang period (618-906 C.E.), i.e. the time of Xuan Zang or later. Nor do similarities in the names of a few prominent people from the two cities provide sufficient grounds to consider Panjikant identical with the capital of Māymurḡ: Thus the father of Čekin Čur Bilgä, who ruled Panjikant at the end of the 7th and the beginning of the 8th centuries, appears to be a namesake of one (or perhaps even two) Māymurḡ princes known as Pyčwtt, who held the reigns of power at the beginning of the 7th century and around 658 C.E. Numismatic evidence shows, however, that the man who ruled Panjikant before Bil'ge was not Pycwtt, but a Sogdian named Amogyan or Gamaukyan. Therefore even if Pycwtt, the father of Bilgä, resided in Bo-xi-te, it was only his son who ended up holding sway over Panjikant. Judging by Document V-8 from Mt. Mug, this son of Pycwtt's ruled not only Panč, where he was hailed as "lord" (*MR'Y*), but also βγt (βšt), a hard-to-identify locality, where he was titled "king" (*MLK'*). It must also be noted that during the Tang era the first consonant of the place-name Bo-xi-te would have been pronounced *p*, which makes it less likely that the kingdom of Bilgä is identical with this toponym. Yoshida thinks that Panjikant was a part of Māymurḡ because the Chinese named another Panjikant—probably a colony of its namesake in Semireč'e—as Mi-guo (State Māymurḡ). However this fact could reflect some kind of a possible Māymurḡ's domination over Panč in the period before the 7th century C.E. E. de la Vaissière compares Pat-sik-tek (the Tang pronunciation of modern Bo-xi-te) with Pančikant (de la Vaissière 2002, p.125), but many Sogdian toponyms were transliterated much better with the Chinese characters among which there were rather good equivalents of the last syllable –kanṯ.

Panjikant was the easternmost city of Sogdia. Further to the east, starting from the valley of the river Kshtut, lay Pārḡar, which—at least in the 9th-10th centuries and perhaps even earlier—was part of Osrušana, although in the early 8th century it was within the domain of prince Dēwāštīč (708?-22), ruler of Panjikant. Panjikant of the 5th-8th centuries is known primarily from extensive archaeological excavations, while the scant information about the relatively short period of Dēwāštīč's rule is derived mostly from documents found at Mt. Mug (Moḡ). The only reference to Dēwāštīč and his Panjikant supporters in Ṭabarī pertains to the year 103/722. In 102/721-2 Dēwāštīč, who was still a ruler of Panjikant, claimed the title "king of Sogdia and lord of Samarqand." The Arabs

initially recognized his new title, but soon forced him to flee to Pārḡar, and later to the castle on Mt. Mug, where he was finally captured (Grenet, de la Vaissière 2003). After holding him prisoner for a few months, the Arabs executed him. After Dēwāštič, Panjikant had no more native rulers.

Archaeology. Although the site of ancient Panjikant has been known since the 1870s, excavations there started only in the 1930s, when the name of Dēwāštič and his main title "lord of Panč" were identified in documents found at Mt. Mug. Between 1937 and 1940 V. R. Cheĭlytko conducted limited excavations in Panjikant, without publishing the results. These excavations uncovered remnants of pre-Islamic structures of sun-dried brick in good condition, and located a necropolis with nauses and ossuaries on the outskirts of the ancient town.

The site was investigated by Aleksandr Yu in 1946. Yakubovskiĭ, who noted its great importance and put forth a proposal for its systematic and methodical excavation, since in his view Panjikant could yield valuable data about the character of Central Asian cities before the Arab conquest. Yakubovskiĭ put together a strong team of specialists, including Mikhail M. D'yakonov, historian and art historian; archaeologist Alekseĭ I. Terenozhkin, Iranist (and later numismatist) Ol'ga I. Smirnova, Arabist Aleksandr M. Belenitskiĭ, and architect Veronika L. Voronina. Along with these established scholars the expedition included the young archaeologists and Orientalists Boris Ya. Staviskiĭ, Vladimir A. Livshits, and Oleg G. Bol'shakov, who later became renowned specialists as well. The Panjikant division of the Sogdian-Tajik (later Tajik) expedition, led by Yakubovskiĭ, began excavating Panjikant in 1947, and since then the excavations have been conducted without a season's interruption. After the death of Yakubovskiĭ in 1953 the expedition was headed briefly by D'yakonov, who passed away in 1954. From 1954 till the end of the 1970s it was led by Belenitskiĭ. Since then, the excavations have been conducted under the leadership of Valentina I. Raspopova and the author of this article.

After more than half a century of systematic archaeological investigations, Panjikant has become one of the most thoroughly studied early medieval cities not only in Sogdia, but in Asia as a whole. The excavations show that this city, situated on the rim of a high terrace overlooking a fertile, well-irrigated valley, was founded in the 5th century C.E. and was inhabited until the 770s.

Description of the site. Its citadel (see Isakov 1979) is separated by a ravine from the *šahrestān* or city proper, which lies to the east of the citadel and is surrounded by fortified walls of its own. Two additional walls cross the ravine, linking the *šahrestān* with the citadel, and creating a unified defensive system around the entire city. The central structure of the citadel is a square fort built close to the northern part of a mountain ridge, which runs from south to north. In the end of the 7th or the early 8th century C.E., a square keep was erected in the southeast corner of the fort. At the foot of the fort and to the north of it lies the lower fortification, watered by the abundant Qaynar spring. It shows traces of habitation from the 2nd century B.C.E. to the 1st century C.E. This cultural layer contains remnants of ceramics, but none of buildings. To the south of the fort stood a fortified wall, which defended the citadel against attacks from the top of the ridge. There were no buildings between the wall and the fort. On a hilly site to the east of the fort once rose the richly decorated palace of Dēwāštič, which apparently burned down in 103/722. It was an expansion and an extensive reconstruction of an earlier building, dating from the 6th century C.E. Another palace from the 6th century was located in the lower fortifications.

In the 5th century the area of the city proper (without the citadel) measured about eight hectares. Straight fortified walls defended the settlement: the northern wall running along the rim of the terrace, and the eastern wall perpendicular to it. The southern wall ran straight only where the terrain permitted, and the western wall followed the irregular edge of the hill, departing from the

overall regular design. The city walls of Panjikant in the 5th century were ten to eleven meters high, bristling with numerous towers, and punctured by embrasures in a chessboard pattern. Later the walls were made thicker, with fewer towers, a sloping façade, and no embrasures close to the foundations. The residential buildings of the city consisted of several small rooms with low wooden ceilings. All walls were made of sun-dried brick and clay. The streets and alleys intersected at right angles. The land at the city center, where two temples stood, has apparently been dedicated to sacral purposes since the founding of the settlement.

The architectural style of the temples, which by the beginning of the 8th century C.E. had undergone many reconstructions, can be traced back to the traditions of Hellenistic Bactria. The two temples are very much alike: each consisted of a central building facing east and surrounded by a yard, which was adjacent to yet another yard to the east, with an exit to the street. A visitor walking from the street towards the main building would have seen the sacred spaces of the two yards open before his eyes one after the other, until, standing in the inner yard, he would have seen not only the portico, but also the interior of the central hall, which—not enclosed by a wall—opened directly onto the portico of the main building. At the far end of the hall there was a door leading to the cella, and on each side of it two niches with clay statues of divinities. A characteristic feature of the Sogdian temple was its openness to the rays of the rising sun and to the eyes of the laity. The passageways to the corridor, which circumvented the hall and the cella behind it opened onto the portico to the sides of the central hall. Both temples were dedicated to the cult of the gods. A space for the sacred fire was added to Temple 1 only in the late 5th and the 6th century C.E.

The earliest nauses of the necropolis at the edge of the ancient city, with Zoroastrian ossuary burials, date back to the 5th and the beginning of the 6th centuries C.E. At the end of the 5th century the area of the city had grown to 13.5 hectares. New fortifications were built to the south and east, so part of the old walls were enclosed within the perimeter of the new ones, dividing the city into inner and outer quarters. The walls of the inner city were repaired and reinforced in the 6th and the 7th centuries. They were pulled down only at the beginning of the 8th century.

The two temples contained statues and murals from the very beginning (5th c.). The earliest murals in the palaces of the citadel date from the 6th century. Some of the houses built during the 6th century were two stories high, with vaulted ceilings on the lower floor, and murals on the walls of some rooms. However, during the 5th-6th centuries, no building in Panjikant could rival the magnificence of the two temples, and even the houses of the most prosperous residents seemed rather humble in comparison. In the 7th-8th centuries, though, it was the houses of the rich that set the tone of urban architecture in the city. The end of the 7th century and especially the first quarter of the 8th century marked the heyday of early medieval Panjikant. At the beginning of the 8th century the spaces between the houses became passageways (covered with vaults in places), over which towered the walls of the neighboring buildings. Not only the dwellings of the rich, but also those of the poor were more often than not two-story buildings with vaults over the rooms on the first floor. All residential houses from that period—not only those of the rich, but also of the merely well-to-do citizens—were decorated with murals and woodcarvings. Such reception halls were found in more than a third of all houses in the city. The streets were lined with small shops and artisans' workshops, often clustered around the bigger residential buildings. The workshops of the blacksmiths and of other metalworkers are most easily identified among the ruins (Raspopova 1980). The prosperous houses often had a few shops or even a small market built on the master's property. These commercial spaces were wide open to the street, but had no link to the living quarters of the buildings: apparently the tradesmen and small shopkeepers leased the premises from the landowners.

Society and art. A historical-sociological characterization of the residential quarters of Panjikant was published by Raspopova (1990). Each house had its own individual characteristics, along with common traits it shared with other homes belonging to representatives of the same social group. Almost every dwelling in the city had dark vaulted rooms for storage and other household purposes, and a spiral staircase leading to the living quarters on the second floor. The well-to-do houses had a special room outfitted with a fire-altar, and sometimes a ceremonial hall decorated with murals and woodcarvings. In the biggest buildings there were courtyards and a whole system of ceremonial rooms on the first and the second floors. More often than not a vaulted corridor led to the ceremonial hall, which was two stories high and was illuminated by a skylight in the center of the ceiling. The entrance to such a house was often designed as a portico or an arched *ayvān*. All ceremonial rooms were decorated with wall paintings. In the main hall, across from the entrance, there was an architecturally designed or painted niche up to 4.5 m wide, with giant images of the tutelary gods and small-scale depictions of praying members of the household. Stepping into the hall, a visitor could look up toward the ceiling and its centric skylight, which each architect designed differently. Very often, the central part of the hall was marked with four wooden columns, which supported complex wooden structures overhead, topped with a dome on a square foundation. Sometimes there were no columns, and the hall was covered by a truncated pyramid made of wood. Everything was decorated with high-relief woodcarvings, and even with small statues of caryatids and atlantes. The motifs of the ceiling reliefs varied, but the most common ones featured arched niches sheltering figures of the gods, one of whom was the sun-god on his chariot. The palatial interiors of these houses, which belonged to small-town merchants and landowners, attest to the confidence and self-esteem of Sogdian citizens, who apparently felt as much masters of their own lives as the princes ruling the land.

Next, the ancient visitor would probably have looked at the murals around the niche and along the other three walls. These figures were much smaller than the gods and goddesses of the cult scene facing the main entrance, and formed two or three friezes, which encompassed the walls. Their most common themes were royal feasts featuring several kings with their subjects (i.e., scenes of universal celebration), hunting scenes and, often, illustrations of the exploits of Rostam, of local heroes, of amazons, and of personages from the Indian epic *Mahabharata*. Sometimes, there was also a row of small figurines or a low ornamental frieze, situated over a wide clay bench (*suffa*). It depicted animals chasing one another, pairs of lovers, or scenes from fairy tales, parables, and fables (among them themes from the fables of Aesop, from the *Panchatantra* and the *Sendebād-nāma*). Thus, all pictorial representations in the central hall fall into three categories, reflecting the significance they held for the Sogdians. The place of honor was held in the central niche (first category) by the gods, whose figures were larger than all other images. A less important place was accorded to the side friezes, where the figures were smaller (second category). Last in importance and smallest in size were the murals from the lower frieze, which depicted scenes from folk tales and other popular genres (third category). On the whole, the layout of the Sogdian central hall is unique, and its decorations show the familiarity of Sogdians with the artistic and literary traditions of many different cultures, including those of Persia, Greece, and India. Among the other vestiges of city life during the 7th-8th centuries are the nauses strung along the roads leading to the city gates, and the modest suburban farmsteads perched on the rims of terraced fields.

The recurrent Arab campaigns against Samarqand apparently did not reach Panjikant at least until 103/ 722, which allowed the brief florescence of the city, and made possible Dēwāštič's claim to the title "king of Sogdia." However, Dēwāštič's authority in Panjikant itself was not that of an absolute monarch. The documents from Mt. Mug show that the citizens of Panjikant had their own revenues and magistrates. The houses of the prosperous landowners and merchants were similar to those of the rulers, which suggests that the latter were perceived by the city elite as "first among equals."

Bronze coins yield the names of two "lords of Panč": Amoygan (or Gamaukyan) (2nd half of 7th c.), and Bilgä (end of 7th-beginning of 8th cc.)—and also a "lady of Panč," Nana (first decades of 8th c.). Bilgä, whose name appears not only on the coins but also in Document V-8 from Mt. Mug, was neither the son of the previous ruler of Panjikant nor the father of Dēwāštič, whose rule coincided with the time when the coins of Nana, the mistress of Panč, were minted. Two explanations have been offered in this regard: 1. The monetary issues during the reign of Dēwāštič did not bear his name, but the name of the goddess Nana, patron of Panč, referring to her as "the lady of Panč" (Henning). 2. Nana, named so in honor of the goddess Nana, was a historical personality like all other rulers mentioned on Sogdian coinage during the 7th-8th centuries (Livshits). She could have been a daughter of Čekin Čur Bilgä, whom she succeeded to the throne, and the wife of Dēwāštič. If so, then Dēwāštič's progeny could indeed claim that Bilgä was their ancestor, as the father (actually, father-in-law) of Dēwāštič. The princess might have two names: the Sogdian name of Queen Nana (or "Lady Nana") and some Turkic one (cf. Documents Nos. 3 and 4 from Mt. Mug). With regard to the first hypothesis, long years of archaeological excavations at the temples of Panjikant have brought no conclusive evidence that they were involved in the minting of coins. Temple II contains a few images of Nana, while, for now, none have been found in Temple I. We can speculate about the political significance of each temple only on the strength of circumstantial evidence. Thus, after the fall of Dēwāštič in 722, fire consumed his palace, as well as many (but not all) of the houses belonging to the city elite, and Temple I, but not Temple II. If one assumes that the burning of these buildings represents a repressive measure of the Arabs against Dēwāštič and his supporters, then Temple II might have been spared because it belonged to a part of the population that sided with the conquerors. One might speculate that Dēwāštič allowed the temple authorities to mint coins dedicated to Nana, the mistress of Panč, as a highly unusual gesture of compromise to some influential and potentially hostile faction of citizens associated with Temple II. Finally, even if Nana the mistress of Panč were a real person, the fact that she was so named, and that her name appeared on the coinage, also suggests that the cult of the goddess was of special significance in the city.

Religion. The question of Panjikant's religious affiliation is rather complicated. There is some evidence of the presence of Christianity and Buddhism, and perhaps even of the cult of Shiva, but—judging from the wide distribution of ossuary funerals and fire-altars—the majority of the population observed some local variation of Zoroastrianism in combination with cults of additional deities, not all of whom were of Iranian origin (e.g., the cult of the Mesopotamian goddess Nana/ Nanaya). In the social environment of early medieval Sogdia, marked by a high degree of particularism and by the influential role of the nobility and the merchants, the veneration of the divine patrons of a city, of a dynasty, or even of a family was an important feature of religious life. Evidently in every well-to-do house there were two rooms associated with religious observances: one with a fire-altar, devoted to fire-worship; and the ceremonial hall, where the household prayed to their own divine patron. A fire was lighted before these images too, but in smaller, portable altars, as seen in the murals depicting scenes of worshiping the gods. On a city-wide scale, these ceremonial halls were replicated in Temple I and II.

The iconography of the gods can be traced partially to the Hellenistic period (e.g., the image of the seated goddess), but it seems to have taken its final shape in the 5th-6th centuries, influenced by Sasanian notions of the royal attributes of the deity, and acquiring some Hinduistic features. Although each household had its own divine protector, all gods were part of a single pantheon, as may be seen from murals depicting several divinities together. Easily recognizable are the three-headed god of the wind, Vešparkar, who resembles Shiva, and the four-handed Nana, riding a lion or seated on a lion-shaped throne. The identities of other Panjikant gods, defined on the bases of iconography, remain debatable. There are more than twenty different deities, depicted on small sacred images of stamped terracotta from the 6th century, on murals, woodcarvings, and in clay

figurines. Most common are the images of Nana, a god sitting on a camel-shaped throne, and of a god standing over a fallen demon.

Later history. Toward the end of the 720s and 730s, during a period of persistent anti-Arab insurrections and punitive expeditions by the Arabs, Panjikant was almost entirely abandoned. Its reconstruction is dated, primarily, from the coinage of the Sogdian king Turgar, who acceded to the throne about 120/738. By that time Panjikant had no native rulers, and the palace of Dēwāštič had been turned into a barracks, apparently by the Arabs. The temples were not restored, but many homes were outfitted with magnificent new murals, some on religious themes. The return of the local inhabitants most probably followed in the wake of the 123/741 treaty between Naṣr b. Sayyār, the Omayyad viceroy in Marv, and those Sogdians who had left the country to fight against the Arabs with the army of the *ḵāqān* of the Türgeš*.* In accordance with this treaty, arrears of taxes were remitted, and apostasy from Islam pardoned. As a result, the Arabs got their taxpayers back, and the Sogdians tried to resume their former way of life. However, soon after the victory of Abu Moslem over the Omayyads in 749, there was another cardinal change. The fire-altars were destroyed or turned into kitchen fireplaces, and the murals were vandalized, apparently from religious motives, with most damage done to the faces and the eyes of the images. The ceremonial halls fell into disrepair, and in many houses the inhabitants continued to use only part of the rooms; other large residential buildings were subdivided into two or three dwellings for the regular citizenry. Nevertheless, the city continued to exist till the 770s. The most common coinage in the 760s became the Arab *fels*. The latest coins found on the site of the city proper date from 153/770, and those in its southern suburb from 160/ 776-7.

The abandonment of the site inhabited between the 5th and the 8th centuries did not mean the end of Panjikant as a settlement. The inhabitants only moved from the sparsely irrigated terrace, whose main advantage was its easy defense, and took up residence in the fertile valley below, watered by several springs. The consolidation of Abbasid authority led to the disintegration and agrarianization of small but stable and structurally complex urban communities like that of 6th-8th century Panjikant, and facilitated the growth of large cities like Samarqand, which became the new power-centers. To these cities flowed revenues from vast tracts of land, and there they were further distributed. Nevertheless, Panjikant of the 9th-10th centuries continued to exist as a small town. Excavations to the northwest of the citadel uncovered a large winery from the first half of the 9th century, while digs in the gardens to the northeast of the ancient ruins unearthed superb ceramics from the 9th-11th centuries. According to Arab geographers, 10th-century Panjikant boasted a Friday mosque—a formal feature that distinguished a town from a village. This was the easternmost city of Soḡd, famous for its walnuts. The existence of a pre-Islamic settlement near Panjikant was noted for the first time in a document from the 16th century.

Thus the city of Panjikant, located on the upper terrace, ceased to exist in the third quarter of the 8th century. It lost its pre-Islamic character around 750. The florescence of the pre-Islamic city dates back to an earlier period—the end of the 7th and the first two decades of the 8th centuries, and the grounds for this florescence were prepared in stages, between the 5th and the middle of the 7th centuries.

Bibliography:

The reports of the archaeological excavations conducted at Panjikant in the 1940s and 1950s, together with publications on the finds therein, are published as *Trudy Tadzhikskoĭ èµkspeditsii* (Transactions of the Tajik expedition) I-IV, in the series *Materialy i issledovaniya po arkheologii SSSR*,

15 (1950), 37 (1953), 66 (1958), 124 (1964). Annual reports of the excavations of the Panjikant expedition between 1954 and 1986 were published regularly as, *Arkheologicheskie raboty v Tadzhikistane* (Archaeological works in Tadzhikistan) I-XXVI. An overview of the excavations conducted between 1986 and 1999 can be found in issue XXVII, Dushanbe, 2000, pp. 189-208. From 1998 on, annual reports on the progress of the excavations have been published regularly as separate volumes titled *Otchety o raskopkakh v Pendzhikente* (Reports on the excavations in Panjikant), as part of the series Materialy Pendzhikentskoĭ arkheologicheskoĭ eџkspeditsii (Materials on the Panjikant archaeological expedition) 1 (1998), 2 (1999), 3 (2000), 4 (2001), 5 (2002).

G. Azarpay, *Sogdian Painting: The Pictorial Epic in Oriental Art* (with contributions by A. M. Belenitskiĭ, B. I. Marshak, and Mark J. Dresden), Berkeley, Los Angeles, and London, 1981.

A. M. Belenitskiĭ, "Voprosy ideologii i kul'tov Sogda: Po materialam pendzhikentskikh khramov" (Problems of the ideology and cults of Sogdia: based on materials from the Panjikant temples), in *Zhivopis' drevnego Pendzhikenta*, Moscow, 1954, pp. 25-82.

Idem (A. M. Belenickij), "Nouvelles découvertes de sculptures et de peintures murales à Piandjikent," *Arts asiatiques* 3, 1958a, pp. 163-82.

Idem, "Obshchie resul'taty raskopok gorodishcha drevnego Pendzhikenta: 1951-1953 gg." (General results of the excavations in Panjikant in 1951-53), *Materialy i issledovaniya po arkheologii SSSR* 66, Moscow, 1958b, pp. 104-54.

Idem, "Drevniĭ Pendzhikent: Osnovnye itogi raskopok 1954-1957 gg." (Ancient Panjikant: principal results of the excavations in 1954-57), *Sovetskaya arkheologiya* 1, 1959, 195-217.

Idem (A. M. Belenitsky), "Ancient Pictorial and Plastic Arts and the Shah-Nama," in *Trudy 25ogo mezhdunarodnogo kongressa vostokovedov* II, Moscow, 1963, pp. 96-101.

Idem, *Central Asia*, Archaeologia Mundi, Geneva etc. 1968 and Cleveland 1968 (the same book was published in Geneva and Cleveland).

Idem, *Monumental'noe iskusstvo drevnego Pendzhikenta: Zhivopis', skul'ptura* (Monumental art of ancient Panjikant: Painting and sculpture), Moscow, 1973.

Idem (A. M. Belenizki), *Mittelasien—Kunst der Sogden*, Leipzig, 1980.

A. M. Belenitski and B. I. Marshak, "L'art de Piandjikent à la lumière des dernières fouilles (1958-1968)," *Arts asiatiques* 23, 1971, pp. 3-39.

A. M. Belenitskiĭ, I. B. Bentovich, and O. G. Bol'shakov, *Srednevekovyĭ gorod Sredneĭ Azii* (Medieval cities of Central Asia), Leningrad, 1973a.

A. M. Belenitskiĭ and B. I. Marshak, "Stennye rospisi, obnaruzhennye v 1970 gody na gorodishche drevnego Pendzhikenta" (Murals excavated in 1970 on the site of ancient Panjikant), *Soobshcheniya Gosudarstvennogo Èrmitazha* 36, Leningrad, 1973b, pp. 58-64.

A. M. Belenitskiĭ and B. I. Marshak, "Drevneĭshee izobrazhenie osadnoĭ mashiny v Sredneĭ Azii" (The oldest representation of a siege engine in Central Asia), in V. G. Lukonin, ed., *Kul'tura Vostoka: Drevnost' i rannee serdnevekov'e*, Moscow, 1978, pp. 215-21.

A. M. Belenitsky and B. I. Marshak, "The Paintings of Sogdiana," in G. Azarpay, *Sogdian Painting: The Pictorial Epic in Oriental Art*, Berkeley, Los Angeles, and London, 1981, pp. 11-77.

A. M. Belenitskiĭ, B. I. Marshak, and V. I. Raspopova, "Sotsial'naya struktura naseleniya drevnego Pendzhikenta" (Social structure of the population of ancient Panjikant), in B. Gafurov, G. F. Girs and E. A. Davidovich, eds., *Tovarno-denezhnye otnosheniya na Blizhnem i Srednem Vostoke v eμpokhu srednevekov'ya*, Moscow, 1979, pp.19-26.

A. M. Belenitskiĭ, B. I. Marshak, V. I. Raspopova, and A. I. Isakov, "Raskopki gorodishcha drevnego Pendzhikenta v 1977 g." (Excavations of ancient Panjikant in 1977), *Arkheologicheskie raboty v Tadzhikistane* (Archaeological works in Tajikistan), vol. XVII (1977), Dushanbe, 1984, pp. 187-229.

M. Bussagli, *Central Asian Painting*, New York, 1979.

Drevnosti Tadzhikistana: Katalog vystavki (Antique artefacts of Tajikistan: Exhibition catalogue), Dushanbe, 1985.

M. M. D'yakonov, "Rospisi Pendzhikenta i zhivopis' Sredneĭ Azii" (The murals of Panjikant and painting in Central Asia), in *Zhivopis' drevnego Pendzhikenta*, Moscow, 1954, pp. 83-158.

N. V. D'yakonova and O. I. Smirnova, "K voprosu ob istolkovanii pendzhikentskoĭ zhivopisi" (On interpreting the paintings of Panjikant), in *Issledovaniya po istorii kul'tury narodov Vostoka: Sbornik v chest' akademika I. A. Orbeli,* Moscow and Leningrad, 1960, pp. 167-84.

N. V. D'yakonova and O. I. Smirnova, "K voprosu o kul'te Nany/ Anakhity v Sogde" (On the cult of Nana/ Anahita in Sogdia), *Sovetskaya arkheologiya* 1, 1967, pp. 74-83.

A. A. Freiman, V. A. Livshits, M. N. Bogolyubov, and O. I. Smirnova, *Sogdiĭskie dokumenty s gory Mug* (Sogdian documents from Mt. Mug) I-III, Moscow, 1962-3: V. A. Livshits, II (legal documents and letters), M. N. Bogolyubov and O. I. Smirnova, III (economic documents).

F. Grenet, "Znanie yashtov Avesty v Sogde i Baktrii po dannym iconografii" (Knowledge of the Yashts of the Avesta in Sogdia and Bactria according to iconographic data), *Vestnik drevneĭ istorii* 4, Moscow, 1993, pp. 156-59.

F. Grenet and B. I. Marshak, "Le mythe de Nana dans l'art de Sogdiane," *Arts asiatiques* 53, 1998, pp. 5-18.

F. Grenet, E. de la Vaissière, “The Last Days of Panjikent,” *Silk Road Art and Archaeology* 8*,* Kamakura 2002, pp. 155-96.

W. B. Henning, “A Sogdian God,” *Bulletin of the School of Oriental and African Studies* 28/2, 1965, pp. 242-54; repr. in *Selected Papers* II, Acta Iranica: Hommages et opera minora, Leiden, 1977, pp. 617-29.

A. I. Isakov, *Tsitadel’ drevnego Pendzhikenta* (The citadel of ancient Panjikant), Dushanbe, 1977.

A. J. Kossolapov and B. I. Marshak, *Murals along the Silk Road: Combined Art-Historical and Laboratory Study*, St. Petersburg, 1999.

V. A. Livshits, “Praviteli Pancha: Sogdiĭtsy i tyurki” (The rulers of Panj: Sogdians and Turks), *Narody Azii i Afriki* 4, 1979, pp. 56-68.

Ma Xiaohe, “On the Identification of the Town Boxide in the Country of Mi,” *Zhongya Xuekan* 2, 1987, pp. 65-75.

B. I. Marshak (Marschak), “Oriental Analogien zu den Bauwerken von Typus des eingeschriebenen Kreuzes: Pendzikent und Bamian, V-VII Jh.” in B. Brentjes, ed., *Probleme der Architektur des Orients*, Halle (Saale), 1983, pp. 53-64 (In Russian).

Idem, “Iskusstvo Sogda” (The art of Sogdia), in B. Pyotrovskiĭ and G. Bongard-Levin, eds., *Tsentral’naya Aziya*: *Novye pamyatniki pis’mennosti i iskusstva*, Minsk, 1987, pp. 233-48.

Idem, “Bogi, demony i geroi pendzhikentskoĭ zhivopisi” (Gods, demons, and heroes in the paintings of Panjikant), in *Itogi rabot arkheologicheskikh eµkspeditsii Gosudarstvennogo Èrmitazha: Sbornik nauchnykh trudov*, Leningrad, 1989, pp. 115-27.

Idem, “Les fouilles de Pendjikent,” *Comptes rendus de l’Académie des inscriptions et belles-lettres*, January-March 1990, pp. 286-313.

Idem, “The Tiger Raised from the Dead: Two Murals from Panjikent,” in C.A. Brombey and P. O. Skjærvø, eds., *Studies in Honour of Vladimir Livshits: Bulletin of the Asia Institute* 10 (1996), 1998, pp. 207-17.

Idem, “L’art Sogdien (IVe au IXe siècle),” in P. Chuvin, ed., *Les arts de l’Asie Centrale*, Paris 1999a, pp. 114-63.

Idem, “Sogdian Art,” in *New History of World Art* XV, Tokyo, 1999b, pp. 207-18, 386-95 (in Japanese).

Idem, *Legends, Tales and Fables in the Art of Sogdiana*, Bibliotheca Persica, New York, 2002.

B. I. Marshak and V. I. Raspopova, “Wall Paintings from a House with a Granary: Panjikent, First Quarter of the Eight Century AD,” *Silk Road Art and Archeology* 1, Kamakura, 1990a, pp. 123-76.

B. I. Marshak and V. I. Raspopova, “A Hunting Scene from Panjikent,” *Bulletin of the Asia Institute* 4, 1990b, pp. 77-94.

B. I. Marshak and V. I. Raspopova, “Buddha Icon from Panjikent,” *Silk Road Art and Archaeology* 5, Kamakura, 1997/98, pp. 297-305.

M. and H. Mode, “Das Erzählbild in der sogdischen Wandmalerei von Pendǰikent,” in B. Brentjes and M. Mode, eds., *Volkskultur und Volkskunst im Orient*, Halle, 1986.

Oxus: tesori dell’ Asia Centrale (catalogue of an exhibition held at the Palazzo Venezia, Rome, 1993-94), Rome, 1993.

V. I. Raspopova, *Metallicheskie izdeliya rannesrednevekovogo Sogda* (Metalwork of early medieval Sogdia), Leningrad, 1980.

Idem, *Zhilishcha Pendzhikenta: Opyt istoriko-sotsial’noĭ interpretatsii* (The dwellings of Panjikant: essay in socio-historical interpretation), Leningrad, 1990. B. Rowland, *Zentralasien*, Baden-Baden, 1970.

G. L. Semenov, “Syuzhet iz Makhabkharaty v zhivopisi Pendzhikenta” (A theme from the *Mahabharata* in the murals of Panjikant), in Yu. V. Bromlei, ed., *Kul’turnoe nasledie Vostoka*, Moscow, 1985, pp. 216-29.

Idem, *Studien zur sogdischen Kultur an der Seidenstrasse*, Wiesbaden, 1996.

Idem, *Sogdiĭskaya fortifikatsiya V-VIII vv.* (Sogdian fortifications of the 5th-8th centuries), St. Petersburg, 1996.

V. G. Shkoda, “K voprosu o kul’tovykh stsenakh v sogdiĭskoĭ zhivopisi” (On the scenes of worship in Sogdian painting), *Soobshcheniya Gosudarstvennogo Èrmitazha* 45, 1980, pp. 60-63.

Idem, “Le culte du feu dans les sanctuaires de Pendzikent,” in F. Grenet, ed., *Cultes et monuments religieux dans l’Asie Centrale préislamique*, Paris, 1987, pp. 63-72.

Idem, “Ein Śiva-Heiligtum in Pendžikent,” *Archäologische Mitteilungen aus Iran* 25, 1992, pp. 319-27.

Skul’ptura i zhivopis’ drevnego Pendzhikenta (Sculpture and painting of ancient Panjikant), Moscow, 1959.

O. I. Smirnova, *Katalog monet s gorodishcha Pendzhikent* (Catalogue of the coins from the Panjikant site), Moscow, 1963.

Idem, *Ocherki iz istorii Sogda* (Sketches from the history of Sogdia), Moscow, 1970.

Idem, *Svodnyĭ katalog sogdiĭskikh monet: Bronza* (Combined catalogue of Sogdian coins: bronze), Moscow, 1981.

B. Ya. Staviskiĭ, "Istoricheskie svedeniya o verkhneĭ chasti Zaravshanskoĭ doliny: Do Arabskogo zavoevaniya" (Historical data on the upper Zarafshan Valley up to the Arab conquest), in *Istoriya material'noĭ kul'tury Uzbekistana* I, Tashkent, 1959? pp. 79-93.

Idem, "Raskopki kvartala zhilishch znati v yugo-vostochnoĭ chasti Pendzhikentskogo gorodishcha (ob"ekt VI) v 1951-59 gg." (Excavations of a block of aristocratic residences in the southeast section of the Panjikant site [Sector 6] in 1951-59), *Materialy i issledovaniya po arkheologii SSSR* 124, 1964, pp. 121-81.

E. de la Vaissière, *Histoire des marchands sogdiens*. Paris 2002.

Yoshida Yu, Review of N. Sims-Williams, *Sogdian and Other Iranian Inscriptions of the Upper Indus*, in *Indo-Iranian Journal* 36, 1993, pp. 252-6.

Zhivopis' drevnego Pendzhikenta (Paintings of ancient Panjikant), Moscow, 1954.